COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 FÉVRIER 1901,

PRÉSIDENCE DE M. FOUQUÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques.* Note de M. **Berthelot**.

« Les carbures métalliques appartiennent à plusieurs types, et leur décomposition par l'eau ou les acides étendus engendre divers carbures d'hydrogène, tels que l'acétylène, l'éthylène, le formène, et des carbures liquides moins bien connus. La connaissance de ces carbures métalliques et de leur transformation en hydrocarbures a été fort approfondie par ma découverte des acétylures, préparés au moyen de l'acétylène, et par les belles recherches de M. Moissan sur la production des carbures métalliques dans le four électrique. Je me propose aujourd'hui de jeter quelque lumière nouvelle sur les conditions thermochimiques qui président à ce mode de génération des carbures d'hydrogène.

» I. Le type le plus simple des carbures métalliques est celui des acétylures, dérivés de l'acétylène, soit par la substitution à deux atomes d'hydrogène de deux atomes d'un métal monovalent, tels que ceux de potassium C^2K^2, de sodium C^2Na^2, de lithium C^2Li^2, d'argent C^2Ag^2, etc.; soit par la substitution d'un atome bivalent, tel que ceux de calcium C^2Ca, de baryum C^2Ba, etc.

» 1° Parmi ces acétylures, les uns décomposent l'eau en régénérant l'acétylène : nécessairement avec un dégagement de chaleur, déterminé par cette circonstance que la chaleur résultant de la métamorphose de l'acétylure en oxyde, aux dépens de l'eau, surpasse la chaleur absorbée dans la formation de l'acétylène par les éléments. En voici le calcul :

$C^2 + Na^2 = C^2Na^2$ absorbe.	$-\ 8,8$	$C^2 + H^2 = C^2H^2$	$-\ 58,1$
$2(H^2 + O) = 2H^2O$ dégage.	$+138,0$	$2(Na + O + H) = 2NaOH$ diss..	$+225,0$
	$+129,2$		$+169,9$

» On a bien $225 - 129,2 - 58,1$ ou $166,9 - 129,2 = +37,7 > 0$.

» La condition générale pour qu'un acétylure traité par l'eau se change en acétylène est donc la suivante :

» q étant la chaleur de formation de l'acétylure par les éléments;

» r celle de l'oxyde métallique (hydraté),

$$r - q > 196,1 \text{ (}^1\text{)}.$$

---

(1) Cette limite serait abaissée si la réaction produisait du formène, au lieu d'acétylène, C^2H^2 étant remplacé par $\frac{1}{2}CH^4 + \frac{3}{2}C$; c'est-à-dire en remplaçant $-58^{Cal},1$ par $+9^{Cal},45$; d'où $r - q > 128,55$ seulement. Mais dans cette hypothèse, non seulement le type acétylure serait changé, c'est-à-dire qu'il n'y aurait plus double décomposition régulière; mais il y aurait en outre séparation de carbone libre, circonstance extrêmement rare, si même elle a jamais été constatée dans les réactions opérées par voie humide à la température ordinaire.

Tout au plus pourrait-on obtenir avec certains acétylures des carbures polymères, au lieu de l'acétylène lui-même; par exemple la benzine, $\frac{1}{3}C^6H^6$. Pour cette dernière, il suffit d'avoir $r - q > 142$. Certains acétylures métalliques fournissent, en effet, des carbures condensés, liquides ou même solides.

Dans le cas où le carbure métallique contient un excès de métal libre ou combiné, la décomposition de l'eau fournit un excès d'hydrogène, susceptible de donner naissance à des carbures plus hydrogénés que l'acétylène, tels que l'éthylène, l'éthane, voire même le formène; ce qui a lieu en raison de l'équivalence des formules et de l'excès d'énergie, résultant à la fois de la décomposition de l'eau par le métal et de la combi-

» Il est facile de constater que cette relation est vérifiée pour les carbures de lithium, de calcium, etc.

» Mais elle ne l'est pas pour l'acétylure d'argent

$$C^2 + Ag^2 = C^2Ag^2 = q, \text{ c'est-à-dire } -87,15$$
$$Ag^2 + H^2 + O^2 = Ag^2O + H^2O = r \quad » \quad +76$$
$$r - q = +163,15$$

» Aussi l'eau n'est-elle pas en état de décomposer cet acétylure à la température ordinaire. Mais si l'on fait intervenir l'acide chlorhydrique étendu, la réaction devient possible, la formation de 2 molécules de chlorure d'argent, 2AgCl, accroissant le nombre précédent de $+41^{Cal},2$; ce qui le porte à $+204^{Cal},35$.

» Avant de discuter les réactions observées avec les autres carbures métalliques, je rappellerai encore quelques autres observations.

» 2° Si l'acétylure alcalin renferme un excès de métal (libre ou combiné), cet excès décompose une proportion d'eau supérieure aux deux molécules qui interviennent dans la réaction fondamentale; il en dégage de l'hydrogène, lequel s'unit avec une partie de l'acétylène, pour le changer en éthylène C^2H^4, et en éthane C^2H^6. Ces deux réactions sont déterminées par une double circonstance, la chaleur dégagée par la décomposition de l'eau qu'effectue le sodium (+43,4) et la chaleur dégagée par l'union de l'hydrogène libre avec l'acétylène pour constituer soit l'éthylène (+43,5), soit l'éthane (+89,4). Les deux énergies s'ajoutent pour concourir au phénomène. De là résulte un mélange d'acétylène, d'éthylène, d'éthane, dont la proportion relative dépend des conditions locales de l'attaque du carbure par l'eau.

» Quant aux acétylures attaquables par les acides, ou les alcalis, avec dégagement de chaleur, tels que l'acétylure cuivreux, dans le cas où l'on fait intervenir pour cette attaque un métal susceptible de fournir de l'hydrogène avec dégagement de chaleur, le zinc, par exemple, on sait que l'éthylène se régénère au lieu d'acétylène : c'est même ainsi que j'ai effectué la synthèse de l'éthylène. Elle résulte également d'un concours d'énergies thermochimiques.

---

naison de cet excès d'hydrogène avec les éléments de l'acétylène. Ces cas seront examinés plus loin, en parlant des carbures d'aluminium et de manganèse.

On examinera aussi le cas où l'hydrogénation résulte d'un défaut d'équivalence entre la formule du carbure métallique et celle de l'oxyde qui prend naissance.

» 3° Enfin, certains oxydes métalliques, susceptibles de décomposer l'eau avec dégagement de chaleur sous de faibles influences, opèrent à froid la transformation de l'acétylène en éthylène. Ainsi, j'ai observé que les sels chromeux dissous dans l'ammoniaque absorbent l'acétylène, puis donnent lieu presque immédiatement à une production d'éthylène pur; les deux phénomènes étant accompagnés par un dégagement de chaleur.

» Si j'ai rappelé ces diverses réactions des acétylures précédemment étudiés, c'est afin d'en montrer l'application aux réactions des autres carbures métalliques.

» Les uns de ces carbures, tels que ceux du groupe du cérium, répondent encore au type des acétylures; les autres, tels que les carbures d'aluminium, d'uranium, de manganèse (déjà connus par les travaux de MM. Troost et Hautefeuille), ont des formules d'un autre type. Or la décomposition de ces carbures par l'eau, ou par les acides étendus, donne, d'après M. Moissan, des produits différents de ceux du premier groupe.

» Avec le carbure d'aluminium, par exemple, la décomposition à froid est lente et fournit uniquement du formène, CH^4, au lieu d'acétylène.

» Avec le carbure de manganèse et l'eau, on obtient un mélange de formène et d'hydrogène.

» Avec le carbure de cérium et analogues, il se dégage un mélange d'acétylène (entre les deux tiers et les trois quarts du volume gazeux), de formène (un quart à un cinquième), mêlés à une petite quantité d'éthylène et à quelques centièmes de carbures liquides. Avec le carbure d'uranium, le formène domine, mêlé d'hydrogène, avec un peu d'éthylène, une trace d'acétylène; les deux tiers du carbone constituant des carbures liquides et solides.

» Or pour essayer de se rendre compte de la diversité de ces résultats, il convient de faire intervenir à la fois celle des formules et celle des quantités de chaleur mises en jeu dans les transformations, comme je l'ai établi précédemment pour les acétylures alcalins et l'acétylure d'argent.

» II. Commençons par les carbures qui produisent du formène, au lieu d'acétylène. Le carbure d'aluminium en est le type. Il répond à la formule C^3Al^4, dans laquelle les valences saturées du carbone et de l'aluminium sont dans le rapport $CAl^{\frac{4}{3}}$; aussi la réaction sur l'eau s'exprime-t-elle par l'équation suivante

$$C^3Al^4 + 6H^2O = 3CH^4 + 2Al^2O^3.$$

La chaleur dégagée dans cette réaction ne peut être mesurée directement, parce que la réaction est trop lente, même avec le concours de l'acide chlorhydrique. C'est pourquoi j'ai cru devoir la déduire de la chaleur de formation du carbure d'aluminium. J'ai opéré sur un échantillon de ce composé, de bonne apparence, fourni par la maison Poulenc. Ce produit, en se dissolvant peu à peu dans l'acide chlorhydrique chauffé, laisse un résidu de carbone non combiné, analogue au graphite (1), et dont le poids s'élevait à 4,74 centièmes sur un échantillon. J'ai mesuré la chaleur de combustion de ce composé dans l'oxygène comprimé, en amorçant la réaction au moyen d'une petite quantité de camphre. Il est, d'ailleurs, assez difficile d'opérer ainsi une combustion totale, le carbure d'aluminium étant doué d'une grande cohésion qui en rend l'inflammation irrégulière : le plus souvent, il reste des produits incomplètement brûlés dans la capsule qui contient le carbure. Voici les résultats les plus exacts, je veux dire ceux obtenus dans des conditions de combustion totale. On a tenu compte du carbone libre, en en déduisant la chaleur de combustion d'après celle du graphite ($+94,8$ pour $C^2 = 12^{gr}$). 1^{gr} de carbure d'aluminium mélangé de carbone a fourni $5712^{cal},0$ et $5765^{cal},4$: moyenne $5738^{cal},7$.

» En déduisant la chaleur de combustion du carbone libre et tenant compte de quelques impuretés, il est resté $5362^{cal},2$ pour $0^{gr},9375$ de carbure d'aluminium réel, et par conséquent pour

$$C^3Al^4 = 144^{gr} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +824^{Cal},$$

ce corps étant brûlé avec formation d'acide carbonique gazeux et d'alumine anhydre, laquelle se présente à l'état fondu, inattaquable par l'acide chlorhydrique.

» D'autre part,

3C (diamant) brûlés donnent..........	$94,3 \times 2 =$	$282,9$
4Al changés en Al^2O^3 (hydrate précipité).	$393,0 \times 2 =$	$786,0$
		$1068,9$

» Cependant l'aluminium, se changeant en alumine anhydre, dégage une quantité de chaleur un peu différente de celle qui résulte de la formation de l'hydrate d'alumine. Soit 2ε l'excès positif ou négatif pour Al^2O^3 ; ε ne correspondant pas à un chiffre très élevé, suivant les analogies ; d'après

(1) Mais ne fournissant pas d'oxyde graphitique dans mes expériences.

quelques essais que j'ai faits sur la combustion vive de l'aluminium, 2ε serait voisin de $-13^{Cal},5$ [1].

» En résumé :

	Cal
La combustion des éléments (opérée à haute température) dégagera.	$+1068,9-2\varepsilon$
en retranchant la chaleur de combustion du carbure	-824
on voit que $C^3+Al^4=C^3Al^4$ dégagent.	$+244,9-2\varepsilon$

» Ce chiffre est considérable ; il explique la grande stabilité du carbure d'aluminium et la difficulté que l'on rencontre pour le brûler, ou le décomposer. Rapporté à 1 atome d'aluminium, il fournit pour la combinaison du carbone avec ce métal :

$$+61,2;$$

valeur bien inférieure à la chaleur d'oxydation d'un atome du même métal :

$$+196,5;$$

mais qui approche de sa combinaison avec l'iode : $+70,3$, et avec le soufre : $+63,2$.

» Si on le rapporte à un atome de carbone, on trouve

$$+81,6,$$

valeur qui n'est que de peu inférieure à la chaleur d'oxydation de cet élément (sous forme de diamant) lorsqu'il produit l'acide carbonique :

$$+94,3.$$

Elle approche de la chaleur de combinaison d'un atome avec le chlore ($+75,4$, CCl^4 liquide).

» Au contraire, elle surpasse de beaucoup la chaleur de combinaison

---

(1) L'aluminium employé a fourni à l'analyse $Al=99,5$ et $99,6$.

La combustion de ce corps est très difficile. On ne l'a réussie, même dans l'oxygène comprimé, qu'en l'associant avec un poids de carbure d'aluminium voisin de celui du métal libre. Deux bonnes expériences ont fourni pour 54^{gr} du métal libre changé en alumine fondue

376 et 383, en moyenne. . . . . $379^{Cal},5$;

au lieu de 393^{Cal} répondant à son changement en alumine précipitée et hydratée.

d'un atome de carbone avec l'hydrogène (+ 18,9 au maximum dans le formène).

» Comparons encore l'oxygène et le carbone, dans leurs combinaisons équivalentes avec l'aluminium d'une part, avec l'hydrogène d'autre part :

					Différ.
O saturé par	H^2 / $Al^{\frac{2}{3}}$	en formant	H^2O gaz dégage. / $Al^{\frac{2}{3}}O$ solide	+ 58,1 / + 131,0	62,9
C saturé par	H^4 / $Al^{\frac{4}{3}}$	en formant	CH^4 gaz dégage. / $CAl^{\frac{4}{3}}$ solide.....	+ 18,9 / + 81,6	62,7

A un même nombre d'atomes d'oxygène et de carbone, par exemple, un atome d'oxygène étant pris comme terme de comparaison, l'écart théorique rapporté à un atome de carbone est, on le voit, sensiblement le même.

» Mais, si on le compare au même nombre d'atomes d'hydrogène (ou d'aluminium) de part et d'autre, l'écart sera moitié moindre pour le carbone que pour l'oxygène.

» Quoi qu'il en soit de ces rapprochements, les valeurs thermiques sont telles qu'elles rendent aisément compte de la production du formène par l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium. En effet,

$$C^3Al^4 + 6H^2O = 3CH^4 + 2Al^2O^3 \text{ hydratée dégage....} \quad +178,8 + 2\varepsilon.$$
$$-[(244,9 - 2\varepsilon + 414) = 663,9 - 2\varepsilon)] + [(3 \times 18,9 = 56,7) + 786 = 842,7].$$

» S'il s'était formé de l'acétylène mêlé d'hydrogène

$$\frac{3}{2}C^2H^2 + \frac{11}{2}H^2$$

on aurait dégagé seulement + 35 + 2ε.

» S'il s'était formé de l'éthylène mêlé d'hydrogène :

$$\frac{3}{2}C^2H^4 + \frac{6}{2}H^2 : +100 + 2\varepsilon.$$

Avec la benzine gazeuse

$$\frac{1}{6}C^6H^6 + \frac{11}{2}H^2 : +120 + 2\varepsilon.$$

» Ainsi, la production du formène, dans la réaction de l'eau sur le carbure d'aluminium, répond au maximum thermique. On conçoit dès lors qu'il prenne naissance d'une façon exclusive, attendu que le formène résulte à la fois du dégagement de chaleur maximum, vers lequel tend le système, et de la conservation du type moléculaire, résultant d'une substitution à valences égales. C'est en effet le dernier genre de transformations qui se réalise en général dans les produits initiaux des réactions.

» J'ai insisté à diverses reprises sur ce point, c'est-à-dire sur cette double tendance : d'une part, conservation initiale du type moléculaire dans les doubles décompositions ([1]), mécanisme qui préside à la préparation de la plupart des combinaisons endothermiques; d'autre part, tendance finale des systèmes vers le dégagement de chaleur maximum. Quand ces deux tendances sont satisfaites à la fois, en engendrant des corps suffisamment stables dans les conditions des expériences, la réaction prend un caractère de nécessité ([2]).

» Le carbure de glucinium fournit également du formène pur, probablement par les mêmes raisons que le carbure d'aluminium; mais l'étude thermochimique n'en a pas été faite.

» III. Avec le carbure de manganèse, agissant sur l'eau à la température ordinaire, on obtient non seulement du formène, mais un volume égal d'hydrogène libre ([3]). Or les relations atomiques et les relations thermochimiques concourent pour faire prévoir ces phénomènes. En effet, voici la formule de la réaction :

$$CMn^3 + 6H^2O = 3(MnO.H^2O) + CH^4 + H^2.$$

» Elle montre que l'excès d'hydrogène résulte du défaut d'équivalence entre le carbure et l'oxyde, le premier contenant un excès de manganèse qui décompose l'eau pour son propre compte.

» L'étude thermochimique de la réaction rend compte de ces résultats. En effet la chaleur de formation du carbure de manganèse, d'après les données de M. Le Chatelier ([4]),

$Mn^3 + C = Mn^3C$ dégage .... $+9^{Cal},9$

d'où résulte la chaleur, Q, dégagée dans la réaction de l'eau :

$C + Mn^3$	$+ 9,9$	$3(Mn + O + eau)$. $+95,1 \times 3 =$	$285,3$
$6(H^2 + O^3)$	$+414,0$	$3(H^2 + O)$......	$+207,0$
		$C + H^4$.........	$+ 18,9$
	$+423,9$		$+511,2$

$Q = 511,2 - 423,9$ .... $+87,3$

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 469 et 436. — Cf. États successifs de l'iodure d'argent (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 242, 248; 1883.

([2]) La différence d'entropie étant supposée faible, comme il arrive dans la plupart des réactions énergiques.

([3]) Moissan, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IX, p. 372.

([4]) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 270.

» La production de l'acétylène, celle de l'éthylène, celle de l'éthane donneraient lieu à des dégagements de chaleur bien moindres, comme il a été dit plus haut. En effet, depuis les mêmes éléments,

		Cal
$\frac{1}{2}(C^2H^2 + 3H^2)$ répondrait à	....	$-29,3$
$\frac{1}{2}(C^2H^4 + 2H^2)$ (1) »	....	$-7,3$
$\frac{1}{2}(C^2H^6 + 2H^2)$ »	....	$+11,6$
CH^4 »	....	$+18,9$

» On ne connaît pas la chaleur de formation des autres carbures métalliques, susceptibles de décomposer l'eau à la température ordinaire.

» IV. Signalons maintenant le carbure de cérium et ses analogues, carbures de lanthane, d'yttrium, etc., dont la formule est pareille.

» Soit le carbure de cérium, C^2Ce. Ce carbure décompose l'eau, en fournissant un mélange d'acétylène qui prédomine (75 à 80 centièmes du volume total des gaz), de formène (20 centièmes environ), avec quelques centièmes d'éthylène et de carbures liquides.

» Ces phénomènes sont évidemment attribuables à la complexité de la réaction, complexité attestée par la production d'un excès d'hydrogène sur la dose contenue dans l'acétylène. En effet, cette dernière seule est corrélative d'une décomposition de l'eau, susceptible de céder tout son oxygène au cérium en formant du protoxyde. Il résulte de la production d'un excès d'hydrogène que l'oxyde de cérium, qui prend naissance dans la réaction,

---

(1) La formation de carbures d'hydrogène liquides, c'est-à-dire de composés condensés ou polymères, a été signalée en proportion parfois considérable dans l'attaque de certains carbures métalliques (uranium, fer, etc.) par l'eau ou par les acides. Pour donner une idée de leur rôle thermochimique dans la réaction, je rappellerai que la formation des carbures homologues par addition des éléments $C + H^2$ à un carbure plus simple, dégage en moyenne environ 6^{Cal}. Soit donc un carbure $C^m H^{2p}$, formé depuis les éléments avec un dégagement de chaleur Q; la formation d'un homologue, $C^{m+n}H^{2(p+n)}$, dégage environ $Q + 6n$. Si n est très grand, cette quantité tendra à se réduire à $6n$. Appliquons cette relation à la formation des carbures polymères de l'éthylène, les seuls qui ne modifient pas la dose de l'hydrogène mis en jeu dans la réaction de l'eau ou des acides pour former l'éthylène, la substitution de $\frac{1}{n}C^{2n}H^{4n}$ à C^2H^4 tend à remplacer, pour n suffisamment grand, la chaleur de formation $-14^{Cal},6$ de l'éthylène par la valeur limite $+12$; ce qui ramène la formation du système $\frac{1}{2n}C^{2n}H^{4n} + 2H^2$ depuis les éléments vers le chiffre $+6$.

La formation des polymères ou carbures condensés de l'éthylène accroît donc la chaleur dégagée, mais sans atteindre celle du formène.

est constitué par un mélange de protoxyde, CeO, et d'oxydes supérieurs. En effet, s'il y avait uniquement formation de protoxyde, on devrait obtenir de l'acétylène par

$$C^2Ce + H^2O = C^2H^2 + CeO \text{ hydraté};$$

mais dès qu'il se forme un oxyde supérieur, tel que Ce^2O^3, ou plutôt une combinaison de ce corps avec le protoxyde, il en résulte de l'hydrogène excédant, qui se combine à une portion des éléments de l'acétylène pour fournir surtout du formène et, simultanément, quelque dose d'autres carbures moins hydrogénés, composés spéciaux dont la formation est sans doute corrélative de la condensation moléculaire de ces oxydes intermédiaires.

» Arrêtons-nous à ces résultats, qui montrent comment les produits se compliquent, dès que les carbures métalliques ne fournissent plus, en étant décomposés par l'eau, des oxydes de composition correspondant à celle des carbures; *a fortiori*, si ces carbures eux-mêmes constituent des mélanges, ou des composés polymérisés. Il suffira d'avoir établi la corrélation existant entre les propriétés chimiques et thermochimiques et la formation de l'acétylène, ou du formène, pour les carbures métalliques qui ont été l'objet d'une étude approfondie et qui donnent lieu à des réactions simples. »

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observations sur la dissolution des métaux solides dans le mercure et plus généralement dans les autres métaux fondus;* par M. **Berthelot**.

« Les physiciens ont souvent remarqué que le mot *dissolution*, appliqué à la répartition uniforme d'un métal solide dans un métal liquide, le mercure par exemple, n'était pas strictement assimilable à la dissolution, telle qu'on l'entend d'ordinaire pour les sels ou autres corps composés dissous dans l'eau. Les propriétés électrolytiques, notamment, sont tout à fait différentes. C'est plutôt une sorte de désagrégation moléculaire, subie par le métal solide, qui se délaye et se dissémine au sein du métal liquide, en contractant d'ailleurs avec lui certains alliages ou combinaisons définies, parfois cristallisables.

» De là résulte une sorte d'état mixte du métal ou de l'alliage, réputé dissous : il constitue en réalité une sorte de mélange, demi-liquide, demi-solide, disséminé d'une façon uniforme au sein de la masse métallique principale, à la façon d'une émulsion. Il arrive même parfois qu'un

amalgame tout formé, après s'être redissous dans le mercure, s'en sépare à la longue, à la façon d'un corps coagulable. La solidification spontanée de certains amalgames pâteux, employée par les dentistes et qui durcissent au bout de quelque temps, peut être rapprochée également des phénomènes de coagulation.

» L'action d'une petite quantité de mercure, pour pénétrer peu à peu l'or, l'argent, le cuivre, le zinc, etc., les amollir, les gonfler, les désagréger et les rendre fragiles, ne représente pas davantage un phénomène de dissolution proprement dite. Bref, parmi les effets observés dans la réaction d'un métal fondu, tel que le mercure, sur les autres métaux, il en existe une multitude qui se rapprochent tant de la réaction de l'eau sur les corps colloïdaux, organiques ou minéraux, que des caractères des émulsions, et qui ne répondent pas davantage à la notion d'un coefficient défini de solubilité.

» La façon dont le mercure est éteint, amorti, par son mélange avec un grand nombre de corps, offre aussi quelque chose de particulier. On observe dans toutes ces circonstances des modes multiples d'association entre un solide et un liquide, accompagnés de modifications plus ou moins considérables dans les tensions superficielles et les actions capillaires.

» Si j'ai cru utile de préciser ces circonstances, c'est afin de rappeler que les données thermochimiques de mes expériences sur les chaleurs de transformation des états allotropiques de l'argent, et sur les chaleurs de formation des amalgames d'argent, sont indépendantes de toute définition relative à la constitution des prétendues dissolutions métalliques. En effet, toutes mes expériences ont été exécutées en mettant un poids constant d'argent (2^{gr}) en présence d'un poids considérable, mais également constant, de mercure (1313^{gr}), et en établissant avec le plus grand soin une dissémination uniforme et homogène de l'argent, dissous ou combiné au sein de la masse mercurielle. Dans ces conditions, il est essentiel d'observer que, l'état final étant absolument identique pour tous les systèmes, la chaleur dégagée exprime rigoureusement les différences d'énergie entre les états initiaux des divers corps mis en expérience. »

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la précession.* Extrait d'une Lettre de M. O. Backlund à M. Poincaré.

« Je vous suis très reconnaissant pour avoir appelé l'attention sur l'erreur commise dans ma Note sur la précession. En effet, il m'avait

échappé que, par des approximations successives, le second terme du membre droit dans

$$\frac{d^2 \nu_1}{dt^2} = a \sin(at + \varepsilon) + a(\nu_1 + \nu_2) \cos(at + \varepsilon) - a\nu_1 \nu_2 \sin(at + \varepsilon) \ldots$$

donne naissance à un terme

$$+ a\nu_1 \nu_2 \sin(at + \varepsilon),$$

ce qui réduit ν_0^2 à zéro (au moins aux quantités d'ordre supérieur).

» Cette erreur élémentaire m'appartient exclusivement.

» Dans votre Note vous considérez l'équation

$$\frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} = a\varepsilon \cos(nt + \nu_0) + b \sin pt.$$

Gyldén considère au début des approximations l'équation

$$\frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} = a\varepsilon \cos(nt + \nu_0) - \frac{1}{2} a\varepsilon^2 \sin(nt + \nu_0) - \frac{1}{6} a\varepsilon^3 \cos(nt + \nu_0) + b \sin pt,$$

et parvient à déterminer ν_0^2 dans

$$-\frac{b}{\nu_0^2 + p^2} \sin pt.$$

» La valeur de ρ_0^2 ainsi déterminée est évidemment beaucoup plus petite que $\frac{a^2}{2n^2}$.

» Gyldén dit expressément qu'il est même inutile, pour la détermination de ρ_0^2, de partir de l'équation, où l'on a négligé la deuxième et la troisième puissance de ε. C'est justement ce que vous avez démontré.

» Je serais très reconnaissant, si vous vouliez bien faire insérer ces lignes dans les *Comptes rendus*. Je le dois à la mémoire de Gyldén. »

MÉCANIQUE. — *Sur les chaleurs spécifiques des fluides dont les éléments sont soumis à leurs actions mutuelles*. Note de M. **P. Duhem**.

« Considérons un fluide dont les divers éléments sont soumis aux actions très générales définies dans notre Mémoire *Sur le potentiel thermodyna-*

mique et la pression hydrostatique [1]. Comme dans nos Notes précédentes [2], gardons les notations de ce Mémoire.

» L'entropie $S(\rho, T)\,dm$ d'un élément de masse dm est déterminée par la formule

$$\text{(1)} \qquad ES(\rho, T) = -\frac{\partial\zeta(\rho, T)}{\partial T}.$$

La chaleur dégagée dans une modification quelconque par l'élément dm est, en supposant nulle la viscosité,

$$\text{(2)} \qquad dQ = -T\,dS = \frac{T}{E}\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial T}\,\delta\rho + \frac{\partial^2\zeta}{\partial T^2}\,\delta T\right)dm.$$

» La *chaleur spécifique à densité constante* est donc

$$\text{(3)} \qquad c(\rho, T) = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2\zeta(\rho, T)}{\partial T^2}.$$

Si nous adoptons le *postulat de Helmholtz*, cette chaleur spécifique est positive, en sorte que nous avons l'inégalité

$$\text{(4)} \qquad \frac{\partial^2\zeta(\rho, T)}{\partial T^2} < 0.$$

» Isolons l'élément dm. Supprimons les masses, directement en contact avec lui, qui lui imposent des liaisons; mais, au moyen de corps non contigus à l'élément dm, restituons sa valeur primitive à l'action $A(\rho)\,dm$ qui s'exerce sur cet élément. Pour conserver à cet élément son état de repos ou de mouvement, il faudra le soumettre à une pression normale et uniforme Π, donnée par l'égalité

$$\text{(5)} \qquad \Pi + \rho^2\left[A(\rho) - \frac{\partial\zeta(\rho, T)}{\partial\rho}\right] = 0.$$

» Maintenons la température T constante et faisons croître Π de $\delta\Pi$; ρ croît de $\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_T\delta\Pi$. Si nous posons

$$\text{(6)} \qquad J = \rho\left[2\frac{\partial\zeta}{\partial\rho} - 2A + \rho\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho^2} - \frac{\partial A}{\partial\rho}\right)\right],$$

---

[1] *Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. X, p. 183; 1893.

[2] *Comptes rendus*, séances du 21 janvier et du 4 février 1901.

nous aurons

$$(7) \qquad \left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_T = \frac{1}{J}.$$

« Mais pour que le fluide puisse être en équilibre stable, il faut que l'on ait ([1])

$$(8) \qquad J > 0$$

et, par conséquent,

$$\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_T > 0.$$

» Maintenons la pression Π constante et faisons croître la température T de δT; ρ croît de $\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_\Pi \delta T$. Si l'on observe que A *ne dépend pas de* T, l'égalité (1) donne

$$(9) \qquad \left(\frac{d\rho}{dT}\right)_\Pi = -\frac{\rho^2}{J}\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial T}.$$

» Dans ces conditions, le système dégage une quantité de chaleur que l'on obtient en remplaçant, dans l'égalité (2), $\delta\rho$ par $\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_\Pi \delta T$. On a donc

$$dQ = -C\,\delta T\,dm \quad \text{avec} \quad C = -\frac{T}{E}\left[\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial T}\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_\Pi + \frac{\partial^2\zeta}{\partial T^2}\right]$$

ou bien, en vertu des égalités (3) et (9),

$$(10) \qquad C = c(\rho, T) + \frac{T}{E}\frac{\rho^2}{J}\left[\frac{\partial^2\zeta(\rho, T)}{\partial\rho\,\partial T}\right]^2.$$

Cette *chaleur spécifique sous pression constante* C n'est pas une simple fonction de ρ et de T; par l'intermédiaire de J, qui dépend de l'action A, elle dépend de la nature, de la densité, de la disposition des diverses parties du fluide qui sollicitent l'élément *dm*.

» L'inégalité (8) entraîne celle-ci

$$(11) \qquad C > c(\rho, T).$$

([1]) *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 5e série, t. III, p. 174, condition (63).

En tout point d'un fluide en équilibre stable, la chaleur spécifique sous pression constante est supérieure à la chaleur spécifique à densité constante.

» En vertu de l'égalité (2), une modification adiabatique est en même temps isentropique. En une telle modification T, Π, ρ, varient de δT, $\delta\Pi$, $\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_Q \delta\Pi$; on a

$$(12) \qquad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial\rho\,\partial T}\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_Q \delta\Pi + \frac{\partial^2\zeta}{\partial T^2}\delta T = 0,$$

et, selon (5),

$$\left[1 - J\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_Q\right]\delta\Pi - \rho^2\frac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial T}\delta T = 0.$$

Ces égalités donnent, en premier lieu,

$$\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_Q = \frac{1}{J}\,\frac{\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial T^2}}{\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial T^2} - \dfrac{\rho^2}{J}\left(\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial\rho\,\partial T}\right)^2},$$

ou bien, selon (3), (7) et (10),

$$(13) \qquad \left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_Q = \frac{c(\rho, T)}{C}\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_T.$$

» Cette relation est l'extension du *théorème de Reech* au cas qui nous occupe; elle démontre que $\left(\frac{d\rho}{d\Pi}\right)_Q$ est une quantité positive.

» Les égalités (3), (9), (12) et (13) donnent, en toute modification adiabatique,

$$\delta T = -\frac{T}{E\rho^2 C}\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_\Pi \delta\Pi.$$

Le rapport de l'accroissement de température à l'accroissement de pression est de signe contraire à $\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_\Pi$. Cette relation est l'extension, au cas qui nous occupe, d'une *relation de Joule*.

» Ainsi toutes les lois que l'on démontre, en Thermodynamique élémentaire, pour un fluide soumis à une pression normale et uniforme, s'étendent à un fluide dont les éléments exercent les uns sur les autres des actions quelconques, newtoniennes ou non. »

CORRESPONDANCE.

La Société italienne des Sciences (dite des XL), l'Académie pontificale dei Nuovi Lincei, l'Académie royale des Sciences physiques et mathématiques de Naples adressent à l'Académie leurs profondes condoléances à l'occasion de la mort de M. *Hermite*.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Volume intitulé : « Étienne Geoffroy Saint-Hilaire; Lettres d'Égypte », publiées par M. *E.-T. Hamy*. (Présenté par M. Albert Gaudry.)

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la photographie de la couronne solaire dans les éclipses totales.* Note de M. H. Deslandres, présentée par M. Janssen.

« Cette Note décrit les observations sur la photographie de la couronne solaire dans l'éclipse totale du 28 mai 1900, faites à Argamasilla (Espagne), et complète sur ce point une Note précédente (*Comptes rendus,* juin 1900) qui relate les résultats généraux obtenus dans diverses directions. De plus elle présente quelques idées nouvelles sur les moyens d'avoir le mieux possible les détails faibles de la couronne, tels que les grands rayons caractéristiques.

» Les photographies de la couronne peuvent se diviser en épreuves à petite et à grande échelle. Les premières donnent la structure générale, mais sont relativement peu utiles, puisque cette structure est maintenant connue à l'avance. Les grandes épreuves sont plus intéressantes, car elles montrent les divisions de la couronne et se prêtent à l'étude des relations encore indéterminées entre les jets coronaux et les détails de la surface même du Soleil.

» Cependant l'observatoire de Meudon n'avait pu mettre à ma disposition les grands objectifs de sa collection. J'ai dû me contenter de trois petits objectifs, à savoir : 1° un objectif de $1^m,10$ de distance focale et de $1^m,10$ d'ouverture (rapport d'ouverture $\frac{1}{10}$), de bonne qualité optique, dû à M. Mailhat; 2° un objectif de $0^m,40$ de distance focale et de $0^m,04$

de diamètre (rapport d'ouverture $\frac{1}{10}$); 3° un objectif de $0^m,30$ de distance focale et de $0^m,06$ de diamètre (rapport d'ouverture $\frac{1}{5}$).

» Pour avoir les détails de la couronne et les faibles rayons coronaux, j'ai pris les dispositions spéciales suivantes : (*a*) Les objectifs employés sont tous à deux verres seulement, les objectifs à quatre verres de la photographie ordinaire ayant été *a priori* mis de côté. (*b*) J'ai évité de même à dessein l'emploi, si commode à certains égards, du miroir auxiliaire des sidérostats et cœlostats, et aussi l'emploi des objectifs d'agrandissement, bien qu'il fût tentant d'augmenter le diamètre très petit des images. (*c*) Les objectifs ont reçu directement la lumière du ciel, et j'ai placé au foyer même de l'objectif les plaques qui étaient, il est vrai, des plaques lentes à grain fin susceptibles de subir ultérieurement un fort agrandissement.

» Avec l'objectif Mailhat de $1^m,10$, on a employé quatre plaques successives avec les poses croissantes de une seconde, quatre secondes, huit secondes, trente secondes. Les plaques étaient des plaques Ilford à projection (tons noirs), donc très lentes; mais l'élévation de la station et la pureté de l'air le jour de l'éclipse diminuaient l'inconvénient de leur faible sensibilité.

» Avec la chambre de $0^m,40$, la plaque a été recouverte d'un verre jaune foncé, qui laisse passer surtout les rayons jaunes et verts. Pose : soixante-dix secondes, soit pendant la totalité presque entière. Plaque isochromatique Edwards. La chambre de $0^m,30$ avait été traitée de la même façon, avec la différence que le verre jaune était remplacé par un verre rouge. Ce dernier absorbait les rayons les plus actifs, mais la grande concentration de lumière de l'objectif devait y suppléer.

» Bref, les trois objectifs donnaient trois séries d'images, la première formée par les rayons ultra-violets, violets et bleus, la seconde par les rayons jaunes et verts, et la troisième par les rayons rouges.

» Les résultats obtenus, avec l'aide de M. Burson, assistant astronome, sont les suivants :

» Les quatre épreuves de l'objectif de $1^m,10$ avec plaques de projection sont très nettes. La première, obtenue un peu après le deuxième contact, offre bien dégagés le croissant chromosphérique à l'est et les protubérances du sud-ouest. Les trois suivantes montrent des couronnes de hauteurs croissantes, avec les divisions des jets depuis la couronne intérieure. Sur la dernière certains jets atteignent la longueur de deux diamètres solaires. Ces épreuves, d'ailleurs, peuvent être agrandies au moins trois fois plus

que les épreuves sur plaques rapides, adoptées en général par les observateurs d'éclipse.

» La plaque de l'objectif de $0^m,40$ à verre jaune donne une image qui rappelle, mieux que les précédentes, l'aspect de la couronne vue à l'œil nu; elle présente des jets plus longs que les épreuves de l'appareil précédent. Quant à la plaque avec verre rouge, elle a été manquée, le verre rouge ayant été cassé un peu avant l'éclipse; mais j'ai des raisons de croire que, avec une pose suffisante, elle aurait donné des jets encore plus étendus que toutes les autres épreuves.

» Les résultats sont, d'une manière générale, satisfaisants. Or les idées qui m'ont conduit à ces dispositions spéciales sont générales, applicables à toutes les éclipses, et nouvelles sur certains points. Je les résume brièvement :

» La couronne offre à la fois des parties très intenses près du bord solaire et des parties très faibles du côté opposé, en particulier dans les jets caractéristiques. *A priori* donc, il est bon d'employer des plaques lentes qui ont l'avantage d'avoir une échelle étendue de tons et de se prêter aux nuances délicates.

» Les parties les plus faibles sont peut-être les plus intéressantes. Or elles ont à lutter contre un ennemi que l'on rencontre plus ou moins fort dans tous les appareils d'optique, et qui est la lumière diffuse de l'appareil. C'est pour diminuer cette lumière diffuse qu'on a évité les miroirs auxiliaires, les objectifs à quatre verres, les objectifs d'agrandissement [1].

» Enfin une autre sorte de lumière diffuse intervient : c'est la lumière diffuse du ciel, souvent notable, en particulier dans les éclipses qui, comme celle-ci, ont une faible durée. Elle a pour origine la diffusion de la lumière coronale dans les couches d'air au-dessus de l'observateur, et en plus la diffusion de la lumière du disque central dans les points élevés et éloignés de l'atmosphère au nord et au sud de la zone de totalité.

» Or cette lumière diffusée est relativement très intense dans l'ultraviolet, et diminue rapidement lorsqu'on remonte vers le jaune, le rouge et l'infra-rouge. On peut ainsi expliquer pourquoi les jets coronaux observés à l'œil sont plus longs que sur les plaques. C'est pourquoi j'ai été amené à placer devant les plaques des écrans jaunes et rouges; j'ai voulu ainsi diminuer la lumière du ciel, et faire mieux ressortir les rayons coro-

---

[1] Ces précautions n'ont plus la même importance pour les détails de la chromosphère et de la couronne intérieure.

naux. Dans cet ordre d'idées, une plaque impressionnée par les rayons infra-rouges seuls serait encore plus avantageuse [1].

» Les dispositions précédentes sont donc à recommander dans les éclipses prochaines. En terminant, je remarque que les règles exposées récemment pour la reconnaissance de la couronne en dehors des éclipses s'appliquent aussi, pour les mêmes causes, à la photographie de la couronne dans les éclipses. »

ASTRONOMIE. — *Sur la théorie des satellites de Jupiter.* Note de M. **J.-J. Landerer**, présentée par M. Janssen.

« J'ai l'honneur de soumettre à l'Académie la suite de mes observations poursuivies depuis plusieurs années dans le but de connaître jusqu'à quel point la *Théorie* du regretté Souillart s'accorde avec les faits. La plupart de ces observations ont été faites par des circonstances atmosphériques irréprochables, condition essentielle surtout lorsqu'il s'agit des passages des ombres, qui réclament des images tranquilles pour bien saisir leur contact intérieur avec le bord de la planète. J'ajoute maintenant quelques observations se rapportant à une époque antérieure à celle de la présente série, et qui, sans entraîner le degré d'exactitude que leurs congénères, peuvent néanmoins être assez utiles, l'incertitude dont sont entachées les demi-durées qui en découlent n'atteignant jamais deux minutes.

» L'accord entre l'observation et le calcul continue à être assez satisfaisant, ainsi que le montre le Tableau qui termine ce travail, et il le serait davantage encore si l'on eût pu modifier un peu les nombres ε', ε'', ε''' (notation de Souillart); malheureusement, cela n'est pas chose facile, et, tant qu'on n'aura pas obtenu des valeurs nouvelles des éléments elliptiques, il faudra prendre ces chiffres tels qu'ils résultent des données de Damoiseau.

[1] On a émis l'opinion que la couronne avait un faible rayonnement infra-rouge, en se basant sur certaines ressemblances avec les étincelles électriques et sur la faible émission de chaleur des tubes de Gessler. A mon avis, ce rapprochement est juste pour la chromosphère, mais non pour la couronne. La chromosphère a le spectre d'un gaz, à savoir des raies fines intenses et un spectre continu faible. Dans la couronne, c'est l'inverse; le spectre continu est intense et les raies gazeuses faibles. On a le spectre de particules liquides ou solides, lequel, en général, est riche en rayons infra-rouges. Même le rayon le plus intense peut être infra-rouge, auquel cas la photographie avec les rayons infra-rouges seuls a des avantages encore plus marqués.

» Au sujet de chaque satellite en particulier, quelques remarques sont ici nécessaires. Relativement au premier, l'accord dont il est question ne laisse presque rien à désirer. Il devient moins frappant pour le deuxième, ce qui tient non seulement à la théorie elle-même, mais bien plus à l'apparence douteuse que son ombre présente quand elle se projette sur le fond brunâtre des bandes équatoriales. C'est aussi à cette cause qu'il faut attribuer le nombre très limité des observations utiles concernant ce petit corps. Quant au troisième, il est aisé de voir que la différence à allure systématique que j'avais signalée dans une Note précédente ([1]) se dessine de plus en plus, et tout porte à croire qu'elle deviendra surtout sensible vers 1905, par suite de la proximité du maximum d'inclinaison de l'orbite du satellite.

» Bien qu'en faible mesure seulement, les divergences qui ont rapport aux éclipses peuvent encore procéder d'une cause physique. Je veux parler de l'action absorbante de l'atmosphère entourant la planète et dont l'effet est si apparent vers les bords, car il se peut que, en vertu de la présence d'un tel milieu, tout ne soit pas exclusivement géométrique dans ce monde lointain. Tant que l'action de ce milieu restera inconnue, on ne pourra donc songer à établir sur des bases rationnelles l'accord parfait que l'on poursuit.

» Dans la liste suivante, les demi-durées se comptent en minutes et secondes et sont inscrites par ordre de latitude croissante. Je dois faire remarquer en terminant que dans leur calcul il m'a fallu revenir à la valeur de 314°46′16″ assignée à la constante γ_4 de Souillart, au lieu de 314°45′10″ que j'avais autrefois adoptée en vue de rendre plus complet l'accord de mes observations précédentes. Le poids de la nouvelle série en résulte ainsi légèrement modifié, mais en revanche on fait ressortir sous un nouvel aspect l'influence de cette constante sur les résultats théoriques obtenus.

» Le quatrième satellite semble, au premier abord, défier toute concordance, mais en examinant les choses de plus près, on conviendra sans peine que les nombres déduits de l'observation approchent beaucoup de ceux qui se plieraient sans difficulté aux résultats théoriques, pourvu que l'on ait égard au degré de précision qu'entraîne le calcul de la latitude, et au rôle prépondérant que cet élément joue dans les demi-durées observées loin des nœuds ou par des circonstances astronomiques aussi rares que celles où eut lieu le passage de l'ombre le 25 janvier 1895 ([2]). On remarquera, en

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 280.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 248.

outre, que les écarts qui se rapportent aux phénomènes de ce genre sont de signe contraire à ceux des éclipses, ce qui provient, au moins en partie, d'une variation du rayon vecteur qui mériterait une étude particulière.

Passages des ombres.

Satellite.	Date.	Demi-durée. Calculée.	Demi-durée. Observée.	Demi-durée. *Connaissance des temps.*	Différences calc. obs.
		m s	m s	m s	m s
I.	1895 nov. 6.	66.35	68. 0	69.30	— 1.25
I.	1885 mars 29.	66.45	67. 0		— 0.15
I.	1895 mars 23.	65.46	66.57	68.30	— 0.11
I.	1895 janv. 20.	65.43	65.30	68	+ 0.13
I.	1894 déc. 19.	65.41	65.24	68	+ 0.17
I.	1894 nov. 10.	65.10	65.20	68	— 0.10
I.	1899 avril 30.	63.17	64.12	66	— 0.55
II.	1896 avril 1.	84.27	86.40	88	— 1.13
II.	1895 févr. 3.	76. 5	75.47	80	+ 0.18
II.	1899 avril 29.	70. 4	66.56	70	+ 3. 8
III.	1897 janv. 3.	102.56	105.50	109	— 2.54
III.	1897 févr. 8.	102.23	104.26	108	— 2. 3
III.	1895 mars 16.	88.45	88. 6	92	+ 0.39
III.	1886 févr. 27.	84. 1	84.35		— 0.34
III.	1894 déc. 27.	82.37	82.25	85.30	+ 0.12
III.	1886 avril 11.	81.18	81.10		+ 0. 8
III.	1894 nov. 21.	79.22	79. 8	82.30	+ 0.14
III.	1886 mai 17.	77.56	78.12		— 0.16
III.	1900 juill. 17.	57.46	59. 7	63.30	— 1.21
III.	1899 févr. 23.	50.34	54.14	58	— 3.40
III.	1899 mars 31.	44.39	49. 5	56	— 4.26
IV.	1886 avril 5.	30. 6	26.18		+ 3.48
IV.	1895 janv. 25.	27. 9	21.30	34.30	+ 5.39

Éclipses.

Satellite.	Date.	Demi-durée. Calculée.	Demi-durée. Observée.	Demi-durée. *Connaissance des temps.*	Différences calc. obs.
		m s	m s	m s	m s
II.	1894 sept. 19.	72.59	74.23	73.41	— 1.24
III.	1896 mai 1.	105.47	106.20	106.22	— 0.33
III.	1895 févr. 26.	86.17	85.16	86. 5	+ 1. 1
III.	1894 oct. 27.	75.25	75. 3	75.30	+ 0.22
III.	1898 mai 9.	71.19	73.42	71.19	— 2.23
III.	1899 juill. 13.	40 18	42.47	43.33	— 2.29
IV.	1896 avril 13.	137.32	139.30	135.59	— 1.58
IV.	1895 nov. 14.	122.21	127. 5	126. 4	— 4.44

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Une classe nouvelle de surfaces algébriques qui admettent une déformation continue en restant algébriques.* Note de **M. D.-Th. Egorov.**

« 1° Considérons une surface tétraédrale du dix-huitième ordre pour laquelle les coordonnées cartésiennes x, y, z sont définies en fonction de deux variables u, v par les expressions suivantes :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} x &= A_1(u-s_1)^{\frac{3}{2}}(v-s_1)^{\frac{3}{2}},\\ y &= A_2(u-s_2)^{\frac{3}{2}}(v-s_2)^{\frac{3}{2}},\\ z &= A_3(u-s_3)^{\frac{3}{2}}(v-s_3)^{\frac{3}{2}}.\end{aligned}\right.$$

» L'élimination des paramètres u, v conduit à l'équation bien connue

$$(2)\quad (s_2-s_3)\left(\frac{x}{A_1}\right)^{\frac{2}{3}}+(s_3-s_1)\left(\frac{y}{A_2}\right)^{\frac{2}{3}}+(s_1-s_2)\left(\frac{z}{A_3}\right)^{\frac{2}{3}}=(s_1-s_2)(s_2-s_3)(s_3-s_1).$$

» Les courbes $u = \text{const.}$, $v = \text{const.}$ tracent sur la surface considérée un système conjugué, car les trois coordonnées x, y, z satisfont à une même équation linéaire (¹)

$$(3)\qquad (u-v)\frac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial v}+\frac{3}{2}\frac{\partial\theta}{\partial u}-\frac{3}{2}\frac{\partial\theta}{\partial v}=0.$$

» En différentiant les formules (1), on obtient aisément l'expression suivante de l'élément linéaire

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} ds^2 = {} & \tfrac{9}{4}[(a_0v^3-3a_1v^2+3a_2v-a_3)u-a_1v^3+3a_2v^2-3a_3v+a_4]\,du^2\\ & +\tfrac{18}{4}[a_0u^2v^2-2a_1uv(u+v)+a_2(u^2+4uv+v^2)-2a_3(u+v)+a_4]\,du\,dv\\ & +\tfrac{9}{4}[(a_0u^3-3a_1u^2+3a_2u-a_3)v-a_1u^3+3a_2u^2-3a_3u+a_4]\,dv^2,\end{aligned}\right.$$

où l'on a posé

$$(5)\quad \Sigma A_i^2=a_0,\qquad \Sigma A_i^2 s_i=a_1,\qquad \Sigma A_i^2 s_i^2=a_2,\qquad \Sigma A_i^2 s_i^3=a_3,\qquad \Sigma A_i^2 s_i^4=a_4.$$

» Réciproquement supposons l'élément linéaire défini par la formule (4) (les constantes a_i ayant des valeurs fixes quelconques) et proposons-nous de déterminer toutes les surfaces tétraédrales définies par des formules

(¹) Cf. Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, t. I, p. 142.

telles que (1) et admettant l'élément linéaire donné. Le problème posé se ramène, en définitive, à la détermination des six quantités A_i, s_i vérifiant les équations (5). Comme ces équations sont au nombre de cinq, *on obtient* évidemment *une famille simplement infinie de surfaces tétraédrales applicables les unes sur les autres avec conservation du système conjugué* $u =$ const., $v =$ const. Toutes les surfaces de la famille s'obtiennent par une déformation *continue* de l'une quelconque d'entre elles.

» La détermination de ces surfaces peut être ramenée à la résolution d'une équation cubique dont les coefficients dépendent linéairement d'un paramètre arbitraire. Posons, en effet,

$$(6) \qquad (s - s_1)(s - s_2)(s - s_3) = \varphi(s) = s^3 + b_1 s^2 + b_2 s + b_3.$$

En prenant la somme des quatre premières équations (5) multipliées respectivement par b_3, b_2, b_1, 1 et en opérant de même sur les quatre dernières, il viendra

$$(7) \quad a_0 b_3 + a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_3 = 0, \qquad a_1 b_3 + a_2 b_2 + a_3 b_1 + a_4 = 0.$$

Désignons par B_1, B_2, B_3 un système quelconque de valeurs des quantités b_1, b_2, b_3 vérifiant les équations (7); les solutions générales de ces équations seront de la forme

$$(8) \quad b_1 = B_1 + \sigma(a_0 a_2 - a_1^2), \qquad b_2 = B_2 + \sigma(a_1 a_2 - a_0 a_3), \qquad b_3 = B_3 + \sigma(a_1 a_3 - a_2^2),$$

où l'on a désigné par σ un paramètre arbitraire. Les quantités s_i sont les racines de l'équation cubique $\varphi(s) = 0$ dont les coefficients dépendent linéairement du paramètre σ. Cette équation étant résolue, on tire les quantités A_i du système (5), qui est linéaire par rapport aux carrés A_i^2, et le problème s'achève sans aucune difficulté.

» 2° Revenons à l'équation (2). La surface correspondante étant supposée connue, les six quantités A_i, s_i ne sont pas complètement déterminées. En approfondissant cette observation, on reconnaîtra aisément que sur chaque surface tétraédrale (2) il existe une infinité (∞^1) de systèmes conjugués différents correspondant à des formules de la forme (1). En comparant ce résultat au résultat obtenu précédemment, il viendra qu'*une surface tétraédrale du dix-huitième ordre* (2) *est applicable sur une infinité de surfaces de la même espèce dépendant de deux constantes arbitraires.*

» 3° D'après un beau théorème de M. K. Peterson [1], on peut déduire

---

[1] *Recueil Mathématique de Moscou*, t. I.

d'une famille quelconque de surfaces applicables les unes sur les autres avec conservation d'un système conjugué une infinité de familles nouvelles de la même espèce. Appliquons ce théorème à la famille de surfaces tétraédrales signalée au numéro 1°. En désignant par x, y, z les expressions (1) des coordonnées relatives à cette famille (et par suite dépendant du paramètre arbitraire σ), posons conformément au théorème cité :

$$(9)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial x_1}{\partial u} = m\dfrac{\partial x}{\partial u}, & \dfrac{\partial y_1}{\partial u} = m\dfrac{\partial y}{\partial u}, & \dfrac{\partial z_1}{\partial u} = m\dfrac{\partial z}{\partial u}, \\ \dfrac{\partial x_1}{\partial v} = n\dfrac{\partial x}{\partial v}, & \dfrac{\partial y_1}{\partial v} = n\dfrac{\partial y}{\partial v}, & \dfrac{\partial z_1}{\partial v} = n\dfrac{\partial z}{\partial v}. \end{cases}$$

» L'élimination de x_1, y_1, z_1 conduit à une même équation de Laplace pour les trois coordonnées x, y, z, et comme cette équation ne peut pas être distincte de l'équation (3), il viendra

$$(10)\qquad (u-v)\frac{\partial m}{\partial v} = (u-v)\frac{\partial n}{\partial u} = \frac{3}{2}(m-n).$$

» Le système (10) est équivalent au système suivant

$$(11)\qquad m = \frac{\partial \psi}{\partial u},\qquad n = \frac{\partial \psi}{\partial v};\quad (u-v)\frac{\partial^2 \psi}{\partial u\,\partial v} - \frac{3}{2}\frac{\partial \psi}{\partial u} + \frac{3}{2}\frac{\partial \psi}{\partial v} = 0,$$

et l'on est ramené à l'intégration de l'équation bien connue $E\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)$ d'Euler. Chaque solution particulière de cette équation conduit à une famille déterminée de surfaces applicables; les coordonnées x_1, y_1, z_1 relatives à cette famille s'obtiennent par des quadratures en vertu des équations (9). En désignant par $\mathcal{E}$, $\mathcal{F}$, $\mathcal{G}$ les coefficients de l'élément linéaire (4), on aura évidemment

$$(12)\qquad dx_1^2 + dy_1^2 + dz_1^2 = m^2\,\mathcal{E}\,du^2 + 2mn\,\mathcal{F}\,du\,dv + n^2\,\mathcal{G}\,dv^2.$$

» L'équation $E\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)$ admet une infinité de solutions entières [1]. *Les familles de surfaces applicables correspondant à ces solutions particulières sont composées exclusivement de surfaces algébriques.* »

---

[1] Cf. Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, t. II, p. 57.

ANALYSE INFINITÉSIMALE. — *Sur certaines transformations de Bäcklund.* Note de M. CLAIRIN.

« Je me propose d'abord de compléter un résultat que j'ai indiqué dans une Note antérieure ([1]) et que je rappelle : étant donnée, avec les notations ordinaires, une équation aux dérivées partielles du second ordre $F(x, y, z, p, q, r, s, t) = 0$, admettant un système (C) de caractéristiques du premier ordre, il existe une infinité de transformations définies par quatre équations de la forme suivante :

$$(T_1)\quad \left\{\begin{array}{ll} x' = f_1(x, y, z, p, q; z'), & y' = f_2(x, y, z, p, q; z'), \\ p' = f_3(x, y, z, p, q; z'), & q' = f_4(x, y, z, p, q; z'), \\ \multicolumn{2}{c}{\left(f_3\dfrac{\partial f_1}{\partial z'} + f_4\dfrac{\partial f_2}{\partial z'} = 1\right),} \end{array}\right.$$

et telles que l'équation proposée dérive de l'une quelconque de ces transformations. Nous dirons que ces transformations sont déduites du système de caractéristiques (C).

» Cela posé, soit (T_2) une seconde transformation, déduite du système (C), qui ne se ramène pas à (T_1) par une transformation de contact :

$$(T_2)\quad \left\{\begin{array}{ll} x'' = \varphi_1(x, y, z, p, q; z''), & y'' = \varphi_2(x, y, z, p, q; z''), \\ p'' = \varphi_3(x, y, z, p, q; z''), & q'' = \varphi_4(x, y, z, p, q; z''), \end{array}\right.$$

il est aisé de voir que les coordonnées (x', y', z', p', q'), $(x'', y'', z'', p'', q'')$ de deux éléments correspondants satisfont à quatre relations

$$(\theta)\quad \left\{\begin{array}{l} H_1(x', y', z', p', q'; x'', y'', z'', p'', q'') = 0, \\ H_2(x', y', z', p', q'; x'', y'', z'', p'', q'') = 0, \\ H_3(x', y', z', p', q'; x'', y'', z'', p'', q'') = 0, \\ H_4(x', y', z', p', q'; x'', y'', z'', p'', q'') = 0. \end{array}\right.$$

» En particulier, si (T_1) et (T_2) sont des transformations de Bäcklund, (θ) est également une transformation de Bäcklund.

» Je considère maintenant les transformations de Bäcklund qui font

([1]) *Comptes rendus*, 5 février 1900.

correspondre une à une les intégrales des deux équations transformées : j'appellerai ces transformations, *transformations de Bäcklund de première espèce*, ou, plus simplement, transformations (B_1). Je ne m'occuperai ici que des équations qui possèdent deux systèmes distincts de caractéristiques.

» Soit

$$(\varepsilon) \qquad F(x, y, z, p, q, r, s, t) = 0,$$

une équation du second ordre qui admet deux systèmes de caractéristiques (C) et (Γ), soit

$$(\varepsilon') \qquad F'(x', y', z', p', q', r', s', t') = 0,$$

une équation qui correspond à (ε) par une transformation (B_1), soient enfin (C′) et (Γ′) les deux systèmes de caractéristiques de (ε′), (C′) correspondant à (C) et (Γ′) à (Γ).

» Si, relativement à (ε), la transformation est déduite du système (C), relativement à (ε′) elle sera déduite du système (Γ′).

» A tout invariant d'ordre $k (k \geqq 2)$ du système (Γ) correspond un invariant d'ordre $k - 1$ du système (Γ′); à tout invariant d'ordre $l (l \geqq 2)$ du système (C) correspond un invariant d'ordre $l + 1$ du système (C′).

» Si (C) admet un invariant du premier ordre, $y =$ const., cet invariant se transformera en un invariant du second ordre de (C′), à moins que (ε) ne soit de la forme

$$(1) \qquad s + q\, g(x, y, z, p, r) + h(x, y, z, p, r) = 0;$$

si (Γ) possède un invariant du premier ordre, (ε) est une équation de Monge-Ampère

$$(2) \qquad r + ms + M = 0,$$

et l'invariant $y =$ const. se change en un invariant du premier ordre. J'ai déjà étudié les transformations des équations (1) et (2) [1].

» On démontre encore sans difficulté les deux théorèmes suivants :

» Si deux équations (ε) et (ε′) se correspondent par une transformation (B_1), les équations que l'on déduit de (ε′) par une transformation de contact, d'ailleurs quelconque, sont les seules qui correspondent à (ε) par une transformation (B_1).

---

[1] *Comptes rendus*, 9 avril 1900.

» Si deux équations se correspondent par une transformation (B_1) elles admettent le même nombre de transformations de contact. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le théorème d'Hugoniot et la théorie des surfaces caractéristiques.* Note de M. **J. Coulon**, présentée par M. C. Jordan.

« Dans une Note publiée dans les *Comptes rendus* (¹), nous avons rattaché la construction de la surface d'onde connue sous le nom de *principe d'Huygens* à la théorie des surfaces caractéristiques. En partant du même point de vue, nous nous proposons de retrouver les formules d'Hugoniot (²) relatives à la propagation des ondes dans un fluide en mouvement. Nous établirons tout d'abord le théorème général suivant qui contient ces résultats comme cas particuliers :

» *Soit un système d'équations aux dérivées partielles d'ordre quelconque et à un nombre quelconque de variables indépendantes, définissant un mouvement. On peut, sans aucune intégration, déterminer les vitesses de propagation des ondes pour une direction déterminée.*

» Pour simplifier l'exposition, nous considérerons un système de deux équations aux dérivées partielles définissant deux fonctions des variables x, y et t. Désignons par $f(x, y, t)$ une surface caractéristique. Cette fonction satisfait à une équation homogène par rapport à ses dérivées partielles, du premier ordre et de degré m par exemple,

$$\varphi_m\left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial t}\right) = 0. \tag{1}$$

» Considérons une ligne dans l'espace $E(x, y, t)$, par cette ligne il passera en général m surfaces caractéristiques satisfaisant à (1). En un point particulier $A(x_0, y_0, t_0)$ les normales à ces surfaces sont situées sur le cône

$$\varphi_m(X, Y, T); \tag{N}$$

et les plans tangents touchent le cône réciproque de (N), soit le cône (T)

$$\Phi(X, Y, T). \tag{T}$$

(¹) *Comptes rendus*, p. 1064; 17 avril 1900.

(²) *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4ᵉ série, t. III, p. 477, et t. IV, p. 153.

Ces points rappelés, examinons la section de ces surfaces par le plan $T = t_1$. On obtiendra dans ce plan m lignes correspondant à m fronts d'ondes. D'après Hugoniot, les dérivées suivant les normales à ces lignes, prises en supposant $t_1 =$ const., représentent les vitesses de propagation de chaque onde.

» Pour les obtenir au point $A(x_0, y_0, t_0)$ considérons simultanément les cônes (N) et (T) dont les sommets sont en ce point et les sections de ces cônes par $T = t_1$.

» Soit a la projection de A sur ce plan, et AM une génératrice de (N) correspondant à la normale d'une surface caractéristique particulière. Le plan tangent à cette surface est normal à AM; il est coupé par le plan $T = t_1$ suivant une droite Δ tangente à la section de (T) par ce même plan. Si M désigne l'intersection de AM avec le plan $T = t_1$ la droite aM est perpendiculaire à Δ en m, le triangle mAM est rectangle en A et aA est la hauteur relative à l'hypoténuse. Or, la vitesse en A d'après Hugoniot est égale, pour la surface considérée, à la tangente de l'angle $a\mathrm{A}m$ et par suite à la cotangente de l'angle aAM. On peut donc poser

$$V = \frac{a\mathrm{A}}{a\mathrm{M}}.$$

» Soient α et β les cosinus directeurs de aM dans le plan $T = t_1$, et posons $r = a\mathrm{M}$. Les coordonnées de M seront, en supposant l'origine en A,

$$T = t_1, \qquad X = r\alpha, \qquad Y = r\beta.$$

Substituons dans l'équation de (N), on a

$$\varphi_m(r\alpha, r\beta, t_1),$$

ou bien en divisant par r^m et remarquant que $\frac{t_1}{r} = V$,

$$\varphi_m(\alpha, \beta, V) = 0. \tag{2}$$

Cette équation en V donne pour la direction (α, β) les vitesses relatives aux m surfaces. La discussion de cette équation conduit à des renseignements intéressants sur la nature des solutions du problème. Nous les développerons dans un Travail ultérieur.

» Appliquons ce théorème aux équations de l'Hydrodynamique, nous retrouverons les formules d'Hugoniot. Prenons d'abord les équations sous la forme d'Euler. Soient u, v, w les vitesses fonctions de x, y, z, t_1 et π la

pression et ρ la densité; la relation supplémentaire est par exemple $\pi = f(\rho)$. On a pour l'équation du cône (N)

$$(T + uX + vY + wZ)^2 - \frac{\partial\pi}{\partial\rho}(X^2 + Y^2 + Z^2) = 0.$$

» Par suite, on aura

$$(V + u\alpha + v\beta + w\gamma)^2 - \frac{\partial\pi}{\partial\rho} = 0;$$

d'où

$$V = -(u\alpha + v\beta + w\gamma) \pm \sqrt{\frac{\partial\pi}{\partial\rho}} \quad (^1).$$

» Avec la forme de Lagrange, nous désignerons par a, b, c les coordonnées à t_0 et par x, y, z les coordonnées à t, ce sont des fonctions de a, b, c et de t.

» Nous poserons

$$D = \frac{D(x, y, z)}{D(a, b, c)}; \qquad A^2 = \frac{1}{D^2}\left\{\left[\frac{D(y, z)}{D(b, c)}\right]^2 + \left[\frac{D(z, x)}{(D) b, c)}\right]^2 + \left[\frac{D(x, y)}{D(b, c)}\right]^2\right\},$$

$$L^2 = \frac{1}{D^2}\left[\frac{D(y, z)}{D(c, a)}\frac{D(y, z)}{D(a, b)} + \frac{D(z, x)}{D(c, a)}\frac{D(z, x)}{D(a, b)} + \frac{D(x, y)}{D(c, a)}\frac{D(x, y)}{D(a, b)}\right].$$

L'équation du cône (N) devient

$$T^2 - \frac{\partial\pi}{\partial\rho}(\Sigma A^2 X^2 + 2\Sigma L^2 YZ) = 0.$$

Par suite,

$$V^2 - \frac{\partial\pi}{\partial\rho}(\Sigma A^2\alpha^2 + 2\Sigma L^2\beta, \gamma) = 0,$$

$$V = \pm\sqrt{\frac{\partial\pi}{\partial\rho}}\sqrt{\Sigma A^2\alpha^2 + 2\Sigma L^2\beta\gamma};$$

c'est la formule donnée par Hugoniot, aux notations près (*Journal de Mathématiques*, p. 163; 1888).

» Les élégantes formules données récemment par M. Duhem ([2]) sont également des conséquences du théorème que nous avons démontré.

» En appliquant des raisonnements analogues aux équations de Lamé, on retrouve la surface d'onde de Fresnel et les résultats relatifs à cette surface. Les équations de l'élasticité conduisent également à des considérations intéressantes.

([1]) *Journal de Mathématiques*, 1886, p. 489.

([2]) *Comptes rendus*, séances du 21 janvier et du 4 février 1901.

» C'est ce qui a déjà été signalé dans une Communication à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, à la séance du 22 février 1900. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe d'équations aux dérivées partielles du second ordre.* Note de M. **R. d'Adhémar**, présentée par M. Picard.

« 1° Dans le cas de deux variables, les équations linéaires du second ordre se ramènent immédiatement à trois formes canoniques. Il n'en est plus de même lorsque l'on prend plus de deux variables. Une première classe d'équations à étudier est celle-ci :

$$H(u) = \sum_1^p \frac{\partial^2 u}{\partial x_h^2} - \sum_1^q \frac{\partial^2 u}{\partial y_k^2} = F(x, y).$$

» Elle a fait l'objet d'une Note de M. Coulon (*Comptes rendus*, 19 mars 1900).

» M. Volterra [1] avait fait antérieurement une très belle étude de l'équation la plus simple de la classe

$$A(u) = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = F(x, y, z).$$

» J'ai cherché d'abord à présenter l'analyse d'une manière plus simple, puis à donner quelques résultats nouveaux. Je ne parlerai pas ici des généralisations immédiates relatives à $H(u)$.

» Voici d'abord une formule analogue à celle de Green :

$$\text{(G)} \qquad \iiint_{(W)} [uA(v) - vA(u)]\,d\tau = \iint_{(\Sigma)} \left(u\frac{dv}{dN} - v\frac{du}{dN}\right) d\omega,$$

u et v sont des fonctions admettant des dérivées des deux premiers ordres.

» W est un volume, Σ la surface frontière de ce volume. Enfin la normale extérieure n à Σ ayant pour cosinus α, β, γ, la direction N a pour cosinus : α, β, $(-\gamma)$. La direction N, symétrique de n par rapport à un plan parallèle au plan des (x, y), sera dite la *conormale*.

» M. Volterra met en évidence le rôle considérable que jouent les

(1) *Acta mathematica*, t. XVIII; 1894.

cônes parallèles au cône

$$(\Lambda) \qquad x^2 + y^2 - z^2 = 0;$$

ces cônes font partie des *Multiplicités caractéristiques* de M. Beudon (voir le *Bulletin de la Société mathématique*, en 1897). Cette connexité entre le problème de Cauchy et celui qui nous occupe est très intéressante.

» On reconnaît de suite que la *conormale* en un point est la *génératrice* de ce point. Si donc une fonction $v(x, y, z)$ est constante sur (Λ), sa conormale est nulle sur (Λ). Cette remarque nous permet d'éviter de longs calculs.

» 2° Faisons l'intégration effective de $A(u) = F$, pour des données intérieures à un cône (Λ^0) de sommet (x_0, y_0, z_0).

» Soit S la surface portant les données : u, $\frac{du}{dN}$; S étant limité au cône (Λ^0).

» On obtient $u(x_0, y_0, z_0)$ par l'emploi d'une fonction v telle que $A(v) = 0$, nulle sur (Λ^0), ayant pour singularité l'axe du cône (Λ^0). On a ainsi :

$$(1) \qquad u(x_0, y_0, z_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_0} \left[\iiint_{(W)} v F \, d\tau + \iint_{(S)} \left(u \frac{dv}{dN} - v \frac{du}{dN} \right) d\omega \right],$$

où

$$v = \log\left(\frac{z'}{r} + \sqrt{\frac{z'^2}{r^2} - 1} \right),$$

$$z' = z - z_0, \qquad r^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2.$$

» J'ajoute une remarque importante. L'emploi de la conormale me donne *intuitivement* un *résultat* que l'on pourrait sans doute, après quelques calculs, déduire de la forme que M. Volterra a donnée pour la solution (1).

» Si la surface S devient un cône (Λ^1), de sommet intérieur au cône (Λ^0), *le fait de donner u sur* (Λ^1) *suffit pour déterminer l'intégrale*, puisque $\frac{du}{dN}$, étant la dérivée de u dans la direction même de la génératrice, se déduit des données.

» Ceci peut être regardé comme la *généralisation* du résultat bien connu relatif à deux variables, que l'intégrale de l'équation

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = F(x, y)$$

est déterminée quand on donne les valeurs de u seulement sur les bissectrices des axes qui sont des caractéristiques.

» 3° On peut ensuite se proposer d'intégrer $A(u) = F$, les données étant relatives à une surface S qui tourne autour de l'axe du cône (Λ^0), limitée au cône et restant tout entière à l'extérieur du cône (Λ^0). Ce cas est tout différent du précédent. En considérant séparément deux régions, dans le volume W d'intégration, la région située au-dessus du plan horizontal du sommet de (Λ^0) et la région située au-dessous, en prenant une fonction auxiliaire v' dans la première région et une autre fonction v'' dans la seconde, par une combinaison très ingénieuse, M. Volterra obtient une *condition de possibilité*. Il est peut-être plus simple de procéder de la manière suivante : Prenons une fonction v nulle sur le cône (Λ^0) et n'ayant pas de singularité dans le champ (W) extérieur au cône, l'application de la formule (G) donne une condition, savoir :

$$(C) \qquad \iiint_{(W)} v F \, d\tau + \iint_{(S)} \left(u \frac{dv}{dN} - v \frac{du}{dN} \right) d\omega = 0,$$

si l'on pose

$$z - z_0 = z', \qquad r^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2,$$

avec

$$v = -2 \arc\sin\left(\sqrt{1 - \frac{z'^2}{r^2}}\right).$$

» Cette condition se présente ainsi sous une forme très symétrique et très simple.

» Je me réserve de revenir sur ces questions, en particulier sur l'intégration, par la méthode des approximations successives de M. Picard, des équations :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = a \frac{\partial u}{\partial x} + b \frac{\partial u}{\partial y} + c \frac{\partial u}{\partial z} + du + f,$$

où a, b, c, d, f sont des fonctions de x, y, z.

» Il semble que l'intégrale sera déterminée dans les mêmes régions que précédemment et que les cônes (Λ^1) seront encore les surfaces exceptionnelles pour lesquelles la donnée de u est nécessaire et suffisante. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les formes linéaires aux dérivées partielles d'une intégrale d'un système d'équations différentielles simultanées qui sont aussi des intégrales de ce système.* Note de M. **A. Buhl**, présentée par **M. P. Appell**.

« Le théorème de Poisson, d'après lequel la forme aux dérivées partielles représentée symboliquement par (α, β) est une intégrale d'un système d'équations canoniques si α et β sont deux intégrales de ce système, malgré les nombreux cas discutés, notamment par Joseph Bertrand [*Mémoire sur l'intégration des équations différentielles de la Mécanique* (*Journal de Mathématiques*, p. 393; 1852)], où ledit théorème ne fournit qu'une constante ou une fonction d'intégrales déjà connues, reste pourtant l'un des plus beaux du Calcul intégral.

» Il n'est pas impossible d'imaginer qu'il serve tel qu'il est, quoique indirectement, pour les systèmes autres que les systèmes canoniques, ceux-ci pouvant toujours se ramener à la forme canonique, comme cela a été établi par Liouville et récemment, à l'aide d'une méthode beaucoup plus profonde d'ailleurs, par M. G. Kœnigs (*Comptes rendus*, p. 875; 1895).

» M'étant proposé une recherche inverse, j'établirai d'abord ce théorème :

» *Étant donné un système d'équations simultanées, tel que*

$$\frac{dx_1}{X_1} = \frac{dx_2}{X_2} = \ldots = \frac{dx_r}{X}, \tag{1}$$

où les X *sont des fonctions quelconques des* x, *il existe* r *fonctions* $Y_1, Y_2, \ldots, Y_r$ *des variables* x *telles que si* Φ *est une intégrale du système en question, la forme linéaire*

$$\sum_{j=1}^{j=r} Y_j \frac{\partial\Phi}{\partial x_j} = Y_1 \frac{\partial\Phi}{\partial x_1} + Y_2 \frac{\partial\Phi}{\partial x_2} + \ldots + Y_r \frac{\partial\Phi}{\partial x_r},$$

en est une autre.

» En effet, on doit alors avoir les deux égalités

$$\sum_{j=1}^{j=r} X_j \frac{\partial\Phi}{\partial x_j} = 0, \qquad \sum_{i=1}^{i=r} X_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\sum_{j=1}^{j=r} Y_j \frac{\partial\Phi}{\partial x_j}\right) = 0. \tag{2}$$

» Dérivant la première de ces égalités par rapport à x_i, multipliant

par Y_i et additionnant les égalités ainsi obtenues pour toutes les valeurs de i, il vient

$$\sum_{i=1}^{i=r}\sum_{j=1}^{j=r}\left(Y_i\frac{\partial X_j}{\partial x_i}\frac{\partial \Phi}{\partial x_j}+Y_iX_j\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_j\partial x_i}\right)=0,$$

et retranchant cette dernière de la seconde (2) développée, il vient

$$\sum_{i=1}^{i=r}\sum_{j=1}^{j=r}\frac{\partial \Phi}{\partial x_j}\left(X_i\frac{\partial Y_j}{\partial x_i}-Y_i\frac{\partial X_j}{\partial x_i}\right)=0,$$

ou

$$\sum_{j=1}^{j=r}\frac{\partial \Phi}{\partial x_j}\left(X_1\frac{\partial Y_j}{\partial x_1}-Y_1\frac{\partial X_j}{\partial x_1}+X_2\frac{\partial Y_j}{\partial x_2}-Y_2\frac{\partial X_j}{\partial x_2}+\ldots+X_r\frac{\partial Y_j}{\partial x_r}-Y_r\frac{\partial X_j}{\partial x_r}\right)=0.$$

» On voit que si l'on pose le système des r équations aux dérivées partielles

$$(3)\quad \left\{ X_1\frac{\partial Y_j}{\partial x_1}+X_2\frac{\partial Y_j}{\partial x_2}+\ldots+X_r\frac{\partial Y_j}{\partial x_r}=Y_1\frac{\partial X_j}{\partial x_1}+Y_2\frac{\partial X_j}{\partial x_2}+\ldots+Y_r\frac{\partial X_j}{\partial x_r} \quad (j=1,2,\ldots,r). \right.$$

il définit, d'une façon complètement indépendante du choix de l'intégrale Φ, les r fonctions Y dont j'ai parlé et que j'appelle les *fonctions adjointes* des fonctions X.

» L'intégration du système (3) est un problème connu, assez simple d'ailleurs, mais qui exige l'intégration préliminaire du système (1). A ce point de vue, il semble que la considération des fonctions adjointes ne soit d'aucun secours pour l'intégration d'un système donné à l'avance, mais il n'est pas utile en général de connaître les fonctions adjointes les plus générales. De simples solutions particulières du système (3) peuvent servir. Tel est, par exemple, le cas des équations canoniques, dont un système de fonctions adjointes dépend de la connaissance d'une seule intégrale. On retrouve ainsi le théorème de Poisson.

» C'est encore le cas pour certaines équations *pseudo-canoniques* qui se rencontrent fréquemment en Mécanique céleste et que j'appelle ainsi à cause de leur analogie de forme avec les équations canoniques.

» Mais il y a plus. D'après la symétrie du système (3) on voit que : *si les* Y *sont des fonctions adjointes des* X, *réciproquement les* X *sont des fonctions adjointes des* Y. Donc, si un système tel que (1) est intégré et que l'on

forme ses fonctions adjointes, on aura un système

$$\frac{dx_1}{Y_1} = \frac{dx_2}{Y_2} = \ldots = \frac{dx_r}{Y_r}$$

tel que si Φ en est une intégrale, l'expression

$$X_1 \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} + X_2 \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} + \ldots + X_r \frac{\partial \Phi}{\partial x_r}$$

en est une autre.

» Je me propose de développer prochainement ces résultats, ainsi que les applications qui en découlent, dans un Mémoire plus étendu. »

MÉCANIQUE. — *Sur les voûtes en arc de cercle encastrées aux naissances.* Note de M. **Ribière**, présentée par M. Sarrau.

« Soit un cylindre à section annulaire de rayons r_0 et r_1, que je suppose, pour réduire le problème à deux dimensions, de longueur indéfinie, et dont la section est divisée en parties aliquotes, d'ouverture $2\varphi_1$, toutes soumises aux mêmes efforts extérieurs, distribués dans chacune d'elles symétriquement par rapport au plan méridien moyen. Sous l'effet de ces charges, il se produit dans la section droite, à la fois quant aux déplacements et aux efforts élastiques, des ondulations de période $2\varphi_1$. Ces déplacements et efforts sont représentés, avec les notations de Lamé, par les séries suivantes, données dans ma Note insérée au n° 11 des *Comptes rendus* de 1889 :

$$(1)\quad U = \sum\left[-a\frac{m-2\varepsilon}{4(m+1)\varepsilon}r^{m+1} - b\,\frac{m+2\varepsilon}{4(m-1)\varepsilon}\,\frac{1}{r^{m-1}} + \frac{c}{2m}r^{m-1} + \frac{d}{2m}\,\frac{1}{r^{m+1}}\right]\cos m\varphi,$$

$$(2)\quad V = \sum\left[a\frac{m+2(1+\varepsilon)}{4(m+1)\varepsilon}r^{m+1} - b\frac{m-2(1+\varepsilon)}{4(m-1)\varepsilon}\,\frac{1}{r^{m-1}} - \frac{c}{2m}r^{m-1} + \frac{d}{2m}\,\frac{1}{r^{m+1}}\right]\sin m\varphi,$$

$$(3)\quad R = \mu\sum\left[-a\frac{m-2}{2\varepsilon}r^{m} + b\frac{m+2}{2\varepsilon}\,\frac{1}{r^{m}} + c\frac{m-1}{m}r^{m-2} - d\frac{m+1}{m}\,\frac{1}{r^{m+2}}\right]\cos m\varphi,$$

$$(4)\quad \Phi = \mu\sum\left[\ a\frac{m+2}{2\varepsilon}r^{m} - b\frac{m-2}{2\varepsilon}\,\frac{1}{r^{m}} - c\frac{m-1}{m}r^{m-2} + d\frac{m+1}{m}\,\frac{1}{r^{m+2}}\right]\cos m\varphi,$$

$$(5)\quad T = \mu\sum\left[\ a\,\frac{m}{2\varepsilon}\,r^{m} + b\,\frac{m}{2\varepsilon}\,\frac{1}{r^{m}} - c\frac{m-1}{m}r^{m-2} - d\frac{m+1}{m}\,\frac{1}{r^{m+2}}\right]\sin m\varphi,$$

en donnant à m les valeurs $\frac{i\pi}{\varphi_3}$, i étant égal aux nombres entiers successifs,

et à c et d les valeurs

$$c = a\frac{m}{2\varepsilon}r_0^2 - b\frac{m}{2(m-1)\varepsilon}\frac{1}{r_0^{2(m-1)}},$$

$$d = a\frac{m}{2(m+1)\varepsilon}r_0^{2(m+1)} + b\frac{m}{2\varepsilon}r_0^2,$$

qui annulent R et T en tous les points de la surface libre intérieure.

» Ces formules donnent la solution complète du problème de l'équilibre d'élasticité dans certains cas d'un intérêt pratique, tels que ceux des cylindres ou rouleaux pleins ou creux chargés extérieurement. En ce qui concerne les voûtes, le seul cas dans lequel on puisse chercher à les assimiler à la portion $2\varphi_1$ du cylindre est celui où elles sont encastrées aux naissances. Mais il ne suffit pas, dans ce cas, de choisir a et b, qui sont indéterminés, de façon que les valeurs de R et T soient identiques, pour $r = r_1$, aux séries de Fourier représentant les efforts extérieurs donnés. Car, si les formules ci-dessus donnent bien $V = 0$ et $T = 0$ pour $\varphi = \pm\varphi_1$, elles donnent en même temps une valeur de U différente de zéro, les sections extrêmes se déplaçant dans leur plan par suite des déformations du cylindre. Il en résulte que la corde de l'arc change et que, par suite, les conditions de l'encastrement ne sont pas exactement reproduites.

» Pour rendre admissible l'assimilation dont il s'agit, j'ai cherché quelle charge normale doit être appliquée à l'extérieur du cylindre, sur une faible largeur donnée d'avance de part et d'autre des limites des zones $2\varphi_1$, pour y produire un déplacement égal et contraire à celui résultant des efforts extérieurs donnés. Dans ce cas, les ondulations du cylindre sont telles que les points de division de la circonférence extérieure sont fixes, en même temps que les efforts tangentiels et les déplacements perpendiculaires au rayon sont nuls dans toute l'étendue des sections correspondantes. La charge additionnelle ainsi calculée, combinée avec les efforts élastiques qui s'exercent sur ces sections, peut alors être considérée comme équivalant à l'ensemble des réactions des appuis d'une voûte encastrée.

» Prenons en particulier le cas où la voûte ne supporte que des efforts normaux à l'extrados représentés par la série $\Sigma M_1 \cos m\varphi$. Portant les valeurs de a et b qui en résultent dans l'expression de U et adoptant les indices 1 ou zéro, selon qu'il s'agit des surfaces $r = r_1$, ou $r = r_0$, on a

$$U_1 = \sum -\frac{M_1 r_1}{2\mu}\frac{H}{G}\cos m\varphi;$$

en posant

$$C = m - \frac{2(m^2-1)}{m}\frac{r_0^2}{r_1^2} + m\frac{r_0^4}{r_1^4} - \frac{1}{m}\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^{2(m+1)} - \frac{1}{m}\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^{2(m-1)},$$

$$H = \frac{(1+2\varepsilon)m}{m^2-1} - \frac{2\varepsilon}{m}\frac{r_0^2}{r_1^2} - \frac{m}{m^2-1}\frac{r_0^4}{r_1^4} - \frac{(1+\varepsilon)m+\varepsilon}{(m-1)m(m+1)}\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^{2(m+1)} + \frac{(1+\varepsilon)m-\varepsilon}{(m-1)m(m+1)}\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^{2(m-1)}.$$

» Une charge additionnelle P′ par unité de surface, régnant aux naissances de $-\varphi_1$ à $-\frac{s-1}{s}\varphi_1$ et de $\frac{s-1}{s}\varphi_1$ à φ_1, est représentée par une série dont le terme général est $(-1)^i\frac{2P'}{i\pi}\sin\frac{i\pi}{s}\cos m\varphi$. En remplaçant M_1 par $(-1)^i\frac{2P'}{i\pi}\sin\frac{i\pi}{s}$, on obtient une valeur U'_1 que l'on rend, pour $\varphi = \pm\varphi_1$, égale et contraire à U_1 en choisissant convenablement P′. Il n'y a plus ensuite qu'à introduire dans les formules la somme des deux charges. Par exemple, pour les efforts Φ, qui sont les plus importants, on a

$$\Phi_1 = \sum - M\frac{F}{C}\cos m\varphi,$$

$$\Phi_0 = \sum \quad M\frac{G}{C}\cos m\varphi;$$

en posant $F = m - \frac{2(m^2+1)}{m}\frac{r_0^2}{r_1^2} + m\frac{r_0^4}{r_1^4} + \frac{1}{m}\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^{2(m+1)} + \frac{1}{m}\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^{2(m-1)},$

$$G = 2\left(1 - \frac{r_0^2}{r_1^2}\right)\left[\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^m - \left(\frac{r_0}{r_1}\right)^m\right].$$

» J'ai fait des applications de ces formules pour $M_1 = \frac{2P}{i\pi}\sin\frac{i\pi}{s}$, cas d'une charge P par unité de surface placée au sommet de la voûte et régnant de $-\frac{\varphi_1}{s}$ à $+\frac{\varphi_1}{s}$. A la clef, les résultats ne sont pas très éloignés de ceux que donne la théorie ordinaire de la résistance des matériaux. Mais, aux naissances, les différences sont importantes. »

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la variation diurne de la déclinaison magnétique.* Note de M. **Alfred Angot**, présentée par M. Mascart.

« J'ai montré précédemment (même Tome, p. 254) que la variation diurne de la déclinaison magnétique doit être considérée comme résultant

de la superposition de deux ondes distinctes : l'*onde normale*, correspondant aux époques de calme du Soleil, et l'*onde perturbatrice*, qui dépend des variations de l'activité solaire et est sensiblement proportionnelle au nombre relatif des taches. J'ai indiqué, pour Paris et Greenwich, les lois numériques de l'onde perturbatrice; sa forme est très simple : minimum environ deux heures après le lever du Soleil, elle croît ensuite rapidement, passe par un maximum vers 14^h et décroît, assez vite d'abord, puis de plus en plus lentement. L'amplitude totale de cette onde, pour un nombre relatif de taches égal à 100, est environ de $2'5$ au solstice d'hiver, de $4'$ au solstice d'été et $6'$ aux équinoxes.

» Il est très vraisemblable que l'influence du Soleil ne s'annule pas qnand cet astre est dépourvu de taches. L'onde normale est donc elle-même complexe : une partie est d'origine solaire, l'autre d'origine terrestre. Peut-être sera-t-il possible de séparer ces deux parties en comparant les observations faites dans un grand nombre de stations et s'appuyant sur ce fait que la partie d'origine solaire doit avoir la même forme que l'onde perturbatrice.

» Sans chercher, pour le moment, à faire cette séparation, j'ai représenté l'onde normale par la série harmonique

$$c_1 \sin(t+\varphi_1) + c_2 \sin(2t+\varphi_2) + \ldots,$$

qui a été calculée jusqu'aux termes en $4t$ inclusivement. Les coefficients $c_1, c_2, \ldots, \varphi_1, \varphi_2, \ldots,$ ont une variation bien nette dans le courant de l'année et peuvent être exprimés en fonction de l'époque m, comptée à partir du 1er janvier, minuit. Comme exemples, je donnerai seulement ici, pour Saint-Maur, Greenwich et Batavia, l'expression des amplitudes des deux premiers termes, qui sont de beaucoup les plus importants :

Variation annuelle du coefficient c_1 (terme diurne).

Saint-Maur... $c_1 = 2',23 + 0',80 \sin(m + 279^\circ) + 0',11 \sin(2m + 284^\circ)$
Greenwich ... $c_1 = 2,33 + 0,77 \sin(m + 278) + 0,10 \sin(2m + 304)$
Batavia ...... $c_1 = 0,67 + 0,57 \sin(m + 97)$

Variation annuelle du coefficient c_2 (terme semi-diurne).

Saint-Maur... $c_2 = 1',55 + 0',65 \sin(m + 278^\circ) + 0',10 \sin(2m + 304^\circ)$
Greenwich ... $c_2 = 1,45 + 0,61 \sin(m + 80) + 0,23 \sin(2m + 258)$
Batavia ...... $c_2 = 0,71 + 0,19 \sin(m + 42)$

» Les termes en c_1 et c_2 montrent une variation bien nette avec la latitude; mais, dans l'ensemble, les résultats de Saint-Maur et de Greenwich présentent une concordance d'autant plus remarquable que les instruments employés ne sont pas du même modèle; de plus, à Saint-Maur on a utilisé toutes les journées d'observation sans exception, tandis qu'à Greenwich on a supprimé les jours de fortes perturbations.

» Si l'on compare ces résultats avec ceux que j'ai donnés précédemment pour l'onde perturbatrice, on voit que l'onde normale est la plus importante, et ne suit pas les mêmes lois dans sa variation annuelle. Le terme annuel (en $\sin m$) est, dans l'onde normale, beaucoup plus grand que le terme semi-annuel (en $\sin 2m$); dans l'onde perturbatrice, au contraire, les deux termes sont du même ordre de grandeur; le second l'emporte même parfois. On doit en conclure que la partie de l'onde normale qui est d'origine solaire est petite par rapport à celle qui est d'origine terrestre. Cette dernière présente une variation annuelle très prononcée, avec maximum en été et minimum en hiver. Enfin, en passant de l'hémisphère nord à l'hémisphère sud, la phase du terme annuel de c_1 change exactement de 180° (Saint-Maur, 279°; Greenwich, 278°; Batavia, 97°), comme cela a lieu pour la plupart des phénomènes météorologiques, notamment pour la température.

» L'onde perturbatrice, d'origine purement solaire, et l'onde normale, d'origine complexe, mais dans laquelle prédominent les causes terrestres, suivent donc des lois nettement différentes.

» Pour pousser plus loin ces recherches, il ne suffirait pas d'étudier les variations de la déclinaison. Ces variations dépendent, en effet, de trop de causes, par exemple de la direction et de l'intensité du champ, quantités qui sont à la fois fonctions de la position géographique et du temps. Il faudrait traiter directement, d'une manière analogue, les variations d'intensité du champ terrestre. M. Ad. Schmidt (*Acad. des Sciences de Vienne*, Vol. XCVII, 1888) a tenté un premier essai dans ce sens en discutant, pour quatre mois seulement, sept années d'observations de Vienne et quatre de Batavia; mais la période était trop courte pour permettre de formuler la loi du phénomène. Je me propose de continuer cette étude pour l'intensité, comme je l'ai fait pour la déclinaison.

» Le principal obstacle à ces recherches est la longueur des calculs préliminaires (détermination pour chaque mois, individuellement, des coefficients de la série de Fourier), dès qu'il s'agit de discuter une série de quelque durée. Deux observatoires seulement, ceux de Greenwich et de

Batavia, publient régulièrement chaque année, depuis 1883, avec les résumés mensuels de leurs observations, les coefficients des séries harmoniques qui les représentent. Il serait très désirable que cet exemple fût suivi par les principaux observatoires magnétiques. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Calcul de la formule définitive donnant la loi de la distribution régulière de la composante horizontale du magnétisme terrestre en France au 1er janvier* 1896. Note de M. E. **Mathias**, présentée par M. Mascart.

« J'ai montré, dans une Note antérieure [1], que les mesures de composante horizontale, faites par M. Moureaux pour la Carte magnétique de la France et ramenées par lui à l'époque uniforme du 1er janvier 1896, sont représentées, abstraction faite des *anomalies*, par la formule

$$\Delta H = -1,26\,(\Delta\,\text{long.}) - 7,42\,(\Delta\,\text{lat.}), \tag{1}$$

dans laquelle ΔH est la différence (X — Toulouse) pour le 1er janvier 1896, exprimée en unités du cinquième ordre décimal, (Δ long.) et (Δ lat.) étant exprimés en minutes d'arc. La formule (1) donne la valeur *calculée* de ΔH, la valeur *observée* étant donnée par

$$\Delta H = 10^5 . H_{x,96} - 21780, \tag{2}$$

où $H_{x,96}$ est la composante horizontale de la station X au 1er janvier 1896, donnée par M. Moureaux [2] et 21780 la composante horizontale à l'observatoire de Toulouse pour la même date [3].

» Dans le but de déterminer les corrections à apporter aux coefficients de (Δ long.) et de (Δ lat.), corrections qui sont *positives*, ainsi que je l'ai montré dans ma précédente Note, j'ai suivi la marche inverse de celle qui m'a donné la formule (1). Il s'agissait de résoudre par les moindres carrés un système d'équations *fournies exclusivement par les stations régulières*, et

---

(1) Voir *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 554; 1er octobre 1900.

(2) Th. Moureaux, *Réseau magnétique de la France au 1er janvier* 1896 (*Annales du Bureau central météorologique pour* 1898).

(3) Obtenue en ajoutant à 0,19600, composante horizontale du Parc Saint-Maur au 1er janvier 1896, le nombre 0,02180, qui est la différence (Toulouse-Parc) pour le commencement de 1896 déduite des observations absolues faites à l'observatoire de Toulouse.

qui sont de la forme

(3) $$\Delta H = x(\Delta\,\text{long.}) + y(\Delta\,\text{lat.}),$$

x et y étant les constantes de la formule définitive et ΔH ayant la valeur *observée* donnée par la relation (2). Pour diminuer la longueur des calculs j'ai posé

(4) $$x = -1,26 + a, \qquad y = -7,42 + b,$$

a et b étant les corrections à apporter aux coefficients de la formule (1) que l'on sait être très approchée. Les nouvelles équations de condition prennent alors la forme suivante

(5) $$a(\Delta\,\text{long.}) + b(\Delta\,\text{lat.}) = \pm(\Delta H\,\text{calc.} - \Delta H\,\text{obs.}).$$

Le second membre, changé de signe, n'est autre que le résultat de la comparaison des formules (1) et (2), lequel *pour des stations régulières* est inférieur en valeur absolue à 40 unités (du cinquième ordre). Les mesures de M. Moureaux et les miennes m'ont ainsi fourni 381 équations de condition. Une étude attentive de celles-ci m'a montré qu'on diminuait considérablement la valeur absolue des seconds membres, dans la majorité des cas, en posant

(6) $$a = 0,1 + \alpha, \qquad b = 0,1 + \beta.$$

Le second membre des équations en α et β doit être, pour les stations *vraiment régulières,* une erreur d'observation, par suite inférieur en valeur absolue à 40 unités (du cinquième ordre). Cette manière de voir conduit à utiliser 71 anciennes anomalies qui redeviennent régulières et à rejeter comme anomales 26 stations dont 25 étaient d'abord considérées comme régulières [1].

» Les 426 équations en α et β ainsi obtenues ont été résolues par la méthode des moindres carrés par le service des calculateurs de l'observatoire de Toulouse que M. B. Baillaud a continué de mettre à ma disposition avec une bienveillance dont je lui exprime toute ma reconnaissance. On a obtenu ainsi

(7) $$\alpha = +0,006, \qquad \beta = +0,0001.$$

---

[1] La composante horizontale d'Aubusson, d'après la comparaison des formules (1) et (2), correspondait à une anomalie très faible, de 44 unités en valeur absolue; je l'avais admise, cependant, dans le système des 381 équations, et j'ai dû la rejeter définitivement après le changement de variables (6).

On peut considérer les corrections α et β comme pratiquement nulles, de sorte que la formule définitive cherchée est

$$(8) \qquad \Delta H = -1,16(\Delta \text{ long.}) - 7,32(\Delta \text{ lat.}).$$

Si l'on appelle *presque entièrement régulier* un département qui ne présente qu'*une* anomalie sur une moyenne de 5 à 6 stations par département, la formule (8) démontre l'existence de 25 départements entièrement réguliers (¹) et de 25 départements presque entièrement réguliers. Parmi ces 50 départements se trouve la grande majorité des départements frontières ou côtiers; de plus, une bonne partie du Finistère, du Cotentin, de la Seine-Inférieure, du bassin de Paris sont réguliers. On peut donc affirmer que la formule (8) donne bien la distribution régulière de la composante horizontale en France à l'époque du 1er janvier 1896.

» En réalité, l'aire d'application de cette formule est beaucoup plus considérable, et j'ai constaté qu'elle donne (²) la composante horizontale des stations suivantes qui sont *régulières :*

» En *Suisse :* Airolo, Arth-Goldau, Bellinzona, Bodio, Brieg, Brügg, Genève, Lucerne, Lugano, Neuchatel, Saint-Gothard, Sion;

» En *Italie :* Aoste, Chiasso, Civita-Vecchia, Cunéo, Florence, Gênes, Livourne, Oneglia, Ortebello, Pise, Pontremoli, Saint-Remy, Sestri-Levante, la Spezzia, Torre-Pellice, Zinola;

» En *Espagne :* Barcelone; en *Autriche :* Vienne; en *Allemagne :* Potsdam.

» La formule (8) permet donc le triage des stations régulières et des stations anomales, ainsi que la fixation en grandeur et en signe du *quantum* des anomalies dans une aire qui est au moins triple de celle de la France.

» Si l'Académie veut bien le permettre, j'aurai occasion de revenir ultérieurement sur cette question. »

(¹) On peut faire des réserves sur l'entière régularité de l'Ardèche, dont M. Moureaux n'a visité que le chef-lieu, Privas.

(²) Toujours pour la date du 1er janvier 1896.

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Anémomètre electrique à indications à distance.* Note de M. **Emmanuel Legrand**, présentée par M. Mascart.

« On connaît les difficultés que l'on recontre dans la transmission à distance des indications d'un anémomètre à système centrifuge. L'appareil que j'ai combiné et construit évite ces inconvénients.

» L'arbre du panémone porte un petit anneau Gramme, qui tourne entre les épanouissements polaires d'un fort aimant permanent. La force électromotrice produite est proportionnelle à la vitesse de rotation.

» L'appareil est relié à un voltmètre formé par un galvanomètre Deprez d'Arsonval approprié à cet usage. Le galvanomètre étant fermé sur une faible résistance (celle de l'induit plus celle de la ligne) est amorti : l'aiguille prend sa position d'équilibre sans oscillations. Pour éliminer l'influence de la température, le circuit est composé de fil de manganine.

» On gradue l'appareil empiriquement, ou par comparaison. »

ÉLECTRICITÉ. — *Communications téléphoniques, au moyen de fils étendus sur la neige.* Extrait d'une Lettre de M. **A. Ricco** à M. Janssen.

« Catane, 6 février 1901.

» J'ai le grand plaisir de vous faire savoir que l'expérience de la communication téléphonique entre l'observatoire de l'Etna et Nicolosi, avec une partie du fil simplement posé sur la neige, a parfaitement réussi.

» On a étendu le fil sur la neige depuis l'observatoire jusqu'au bord du plateau, nommé *Piano del Lago;* les transmissions téléphoniques entre l'observatoire et la *Cantoniera* et de l'observatoire à Nicolosi sont excellentes.

» Le gardien, qui connaît le grand avantage de l'opération qu'il a exécutée, m'écrit au sujet de la réussite avec le plus grand enthousiasme.

» Quant à moi, j'ai l'honneur de vous présenter nos remercîments les plus vifs, pour m'avoir conseillé cette expérience si utile et intéressante. »

Remarques sur la Communication précédente; par M. **Janssen**.

« Je vois avec grande satisfaction la réussite de la disposition très simple que j'avais conseillée à M. Ricco et qui consiste à ôter le fil télégraphique ou téléphonique de ses poteaux, à le descendre et à le placer

tout simplement sur la neige, dès que celle-ci a atteint une épaisseur de quelques centimètres.

» D'après les expériences exécutées au mont Blanc, sous ma direction, par MM. Lespieau et Cauro, nous avons constaté, en effet, que la neige ou la glace sont des isolants presque parfaits, et qui permettent des transmissions excellentes.

» On sait que ces expériences avaient été faites à la demande et avec le concours matériel de l'Administration des Télégraphes, expériences auxquelles elle attachait une importance toute particulière.

» La réussite de l'expérience rapportée par M. Ricco présente donc un grand intérêt.

» Désormais les communications entre Catane et l'observatoire de l'Etna ne seront jamais interrompues.

» On comprend toute l'importance de ce résultat à l'égard des lignes placées dans des conditions semblables, pour la continuité de leur fonctionnement en hiver. C'est un nouveau service que l'observatoire du mont Blanc aura rendu à la Science. »

PHYSIQUE. — *Lois de transparence de la matière pour les rayons X* [1]. Note de M. **Louis Benoist**, présentée par M. Lippmann.

« Après avoir établi, dès nos premières recherches sur les rayons X [2], l'hétérogénéité des rayons X et l'absorption sélective exercée sur eux par les corps qu'ils traversent, j'ai étudié, pour un certain nombre de corps, l'influence de leur densité et de leur nature sur cette absorption [3]; j'ai montré que, en dehors de quelques cas particuliers, la transparence aux rayons X n'est pas uniquement fonction de la masse, mais que le *pouvoir absorbant* ou *opacité spécifique* augmente en général assez vite avec la densité. J'ai constaté enfin que les corps possèdent une propriété que l'on peut appeler leur *radiochroïsme*, car elle est comparable à la coloration des substances transparentes à la lumière, et en vertu de laquelle le rapport des opacités de deux corps change avec la masse traversée et avec la qualité des rayons X employés, le changement le plus rapide se produisant du côté du corps le plus dense.

(1) Laboratoire des Recherches physiques, à la Sorbonne.
(2) L. Benoist et D. Hurmuzescu, *Comptes rendus*, 17 février 1896.
(3) L. Benoist, *Comptes rendus*, 18 janvier 1897.

» Continuant ces recherches, je me suis proposé de les étendre au plus grand nombre de corps possible, et aux conditions les plus variées d'épaisseurs traversées et de rayons X employés. L'étude d'environ 120 corps simples ou composés m'a, dès à présent, fourni des résultats assez importants et généraux pour que l'on puisse en déduire les principales lois de transparence de la matière pour les rayons X.

» Indépendamment de notre méthode électrométrique, seule capable de donner des valeurs absolues, j'ai employé les méthodes radioscopique et radiographique, pour lesquelles j'ai établi un dispositif donnant les valeurs relatives d'une façon suffisamment rapide et précise, quels que soient l'état physique et l'épaisseur des corps étudiés; ce dispositif comporte en particulier les précautions nécessaires pour éviter toute intervention appréciable des rayons secondaires ou S, quelle que soit leur provenance.

» Appelons *équivalent de transparence* d'un corps la masse, évaluée en décigrammes, d'un prisme de ce corps ayant 1^{cmq} de base, et produisant sur les rayons X de qualité déterminée, qui le traversent parallèlement à son axe, une absorption déterminée, la même pour tous les corps, par exemple celle que produit un prisme de paraffine de 75^{mm} de hauteur choisi comme étalon de transparence. Cet équivalent définit et permet de calculer l'opacité spécifique moyenne du corps considéré pour l'épaisseur particulière qui correspond à l'étalon choisi, et pour la qualité particulière de rayons X employés.

» La mesure des équivalents ainsi définis fournit un certain nombre de résultats intéressants dont voici les principaux :

» 1° *L'opacité spécifique d'un corps (pour des conditions déterminées comme il a été dit plus haut) paraît indépendante de son état physique;* elle est la même, par exemple, pour l'eau et la glace, etc.; elle est indépendante de la température, etc.

» 2° *L'opacité spécifique paraît indépendante du mode de groupement atomique,* c'est-à-dire des formes cristallines, des états allotropiques, des condensations moléculaires, aux différences de pureté chimique près, bien entendu : elle est la même, par exemple, pour l'alumine anhydre et le corindon, pour les diverses formes de carbone soit cristallisé, soit amorphe, pour le phosphore jaune et le phosphore rouge, etc.; enfin pour des corps isomères, tels que

L'aldéhyde benzylique, C^7H^6O, qui donne....... $E = 61^{gr}$
Et pour la benzoïne, $C^{14}H^{12}O^2$, qui donne....... $E = 60^{gr},5$

» 3° *L'opacité spécifique paraît indépendante de l'état de liberté ou de combinaison des atomes,* et l'équivalent de transparence d'un mélange ou

d'une combinaison peut se calculer au moyen des équivalents de leurs éléments constitutifs, sauf à tenir compte, s'il y a lieu, de la différence de qualité dans l'absorption sélective, c'est-à-dire du radiochroïsme particulier de ces éléments. Il en est de même pour le calcul inverse. Exemples :

Silicium (mesuré)........	E = 15,7	d'où quartz...	calculé..	E = 24
Oxygène (mesuré)........	E = 44,5		mesuré..	E = 24,1
Lithine caustique (mesuré).	57	d'où lithium...	calculé..	113,8
Oxygène (mesuré)........	44,5		mesuré..	115

» En un mot, l'opacité spécifique, rapportée à des conditions bien déterminées, constitue une *nouvelle propriété additive* des corps, comme la masse, le poids atomique, la capacité calorifique atomique, etc., avec l'avantage d'être indépendante de toutes les causes qui font varier cette dernière.

» Cette propriété, paraissant dépendre uniquement de la nature des atomes, conduit à rechercher une relation entre les poids atomiques des différents corps simples et leurs équivalents de transparence pris dans certaines conditions déterminées. Portant les poids atomiques en abscisses et les équivalents en ordonnées, j'ai pu réunir tous les points obtenus par une *courbe régulière, d'allure hyperbolique*, ne laissant subsister que de petits écarts qu'il est possible d'expliquer soit par un défaut de pureté absolue des échantillons étudiés, soit par de légères variations de qualité des rayons X employés. En même temps, j'ai tracé l'hyperbole équilatère passant par l'un des points extrêmes, celui du lithium, et qui a pour asymptotes l'axe des poids atomiques et celui des équivalents. Les deux courbes, sensiblement confondues pour les poids atomiques les plus faibles, s'écartent ensuite notablement l'une de l'autre, mais avec un maximum d'écart dans la région des poids atomiques 40 à 50, où se trouve le sommet de la courbe.

» La courbe obtenue représente *une loi générale de transparence de la matière pour des conditions déterminées d'épaisseur et de rayons X*, dans lesquelles l'opacité spécifique est liée au poids atomique par une relation généralement plus complexe que la simple proportionnalité.

» Mais on peut passer de ces conditions à d'autres par trois procédés principaux :

» En modifiant l'état du tube radiogène, le *ramollissant* ou le *durcissant* par chauffage, osmorégulation, etc.;

» En modifiant l'*épaisseur étalon*, ce qui entraîne pour les corps étudiés une variation correspondante de masse, et par suite une sélection plus ou moins complète des rayons X qui les traversent;

» En interposant entre le tube radiogène et les corps étudiés des *écrans* plus ou moins *radiochroïques* (plomb, soufre, etc.) et plus ou moins *épais*.

» On voit alors les équivalents de transparence augmenter ou diminuer ensemble, mais non de quantités proportionnelles, ce qui correspond à une déformation progres-

sive de la courbe initiale. En d'autres termes, on obtient un faisceau de courbes d'isotransparence dont chacune représente une loi particulière de transparence de la matière; les unes s'éloignent de l'hyperbole équilatère, elles correspondent à des rayons X très mous et peu pénétrants; les autres s'en rapprochent au contraire et la comprennent même quand les rayons X deviennent plus durs et plus pénétrants, ou quand on interpose des écrans plus radiochroïques et plus épais.

» On peut donc formuler une quatrième conclusion :

» 4° *L'opacité spécifique des corps simples, mesurée dans des conditions bien définies, est une fonction déterminée et croissante de leur poids atomique, affectant la forme d'une proportionnalité directe, pour des rayons X suffisamment pénétrants et suffisamment homogènes.* »

ÉLECTRICITÉ. — *Nouvelles recherches sur la convection électrique* (¹). Note de M. V. Crémieu, présentée par M. Lippmann.

« Dans une précédente Note (²), j'ai exposé comment j'avais repris les expériences de M. Rowland et de M. Himstedt, et montré que les déviations obtenues par ces savants semblaient être dues à d'autres causes que l'effet magnétique de la convection électrique.

» Dans tous ces essais, on étudiait l'effet, sur une aiguille aimantée, d'un disque électrisé tournant entre des armatures fixes reliées au sol et interposées entre le disque et l'aiguille.

» Le rôle joué par ces armatures n'est pas facile à déterminer; on a objecté qu'il pourrait suffire à expliquer à la fois le résultat positif de M. Rowland et le résultat négatif de mes essais, tout en laissant entière la question de l'existence de l'effet magnétique de la convection.

» J'ai alors entrepris une nouvelle expérience dans laquelle aucune couche métallique ne se trouve interposée entre l'aiguille et le disque tournant.

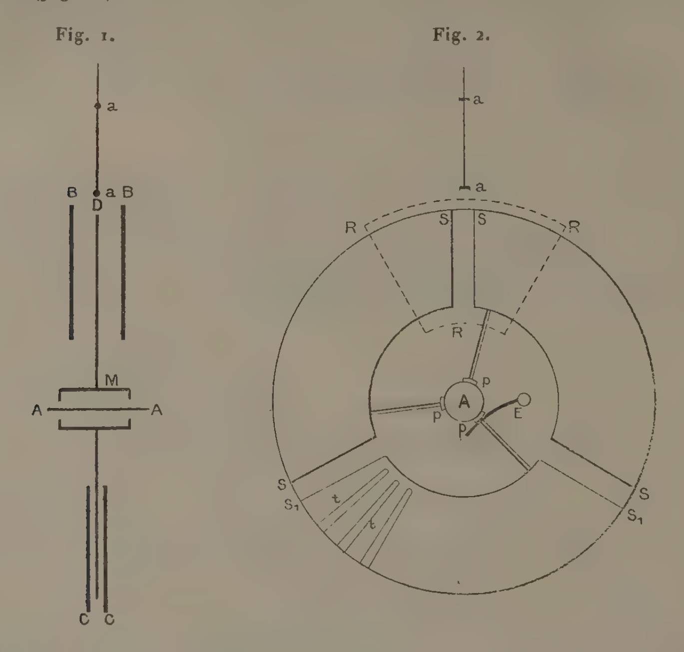
» Un disque en ébonite D (*fig.* 1) tourne sur un moyeu M autour d'un axe fixe AA. Il est doré suivant trois secteurs SS (*fig.* 2); chaque secteur communique par une bande dorée avec un plot *p* placé sur le moyeu M dans un anneau d'ébonite. Les secteurs sont très soigneusement isolés les uns des autres. Chacun d'eux est en outre divisé, par de petits traits radiaux *tt* de 2^{mm} de large, en une série de petits secteurs

(¹) Travail effectué au Laboratoire de Recherches physiques, à la Sorbonne.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 797; 1900.

communiquant seulement par leur partie interne, ainsi que le montre une partie du secteur S_1S_1 (*fig.* 2).

Fig. 1. Fig. 2.



» La moitié inférieure du disque est comprise entre deux plateaux de verre CC recouverts, sur leurs faces externes, de papier d'étain relié au sol. Les dimensions sont telles que la capacité électrostatique C.G.S. d'un secteur SS compris entre ces deux plateaux est sensiblement égale à 140.

» La moitié supérieure du disque est comprise entre deux plateaux d'ébonite BB, recouverts d'étain sur leurs faces extérieures, et distants du disque de 10^{mm}, de façon à pouvoir placer un système astatique au voisinage immédiat du disque et plus près de celui-ci que des plateaux fixes.

» De plus, le papier d'étain qui recouvre ces plateaux a été enlevé suivant un secteur de 60° RRR, dont la bissectrice correspond à la région qu'on veut étudier avec le système astatique.

» Un balai E permet de charger les secteurs; il est disposé de telle façon que chaque secteur se charge au moment où il est compris entre les plateaux inférieurs CC. Il s'isole ensuite et vient agir sur le système astatique. Les sillons *tt* sont destinés à limiter les courants de conduction qui se produisent dans chaque secteur par suite du passage de la grande capacité CC à la faible capacité BB.

» J'ai essayé plusieurs formes de systèmes astatiques protégés seulement des courants d'air par un écran diélectrique. Mais, dans ces conditions, il est impossible de supprimer, par symétrie seule, les effets électrostatiques directs.

» J'ai alors opéré avec un système astatique constitué par des aiguilles fixées sur

une feuille de mica, protégé par des écrans électriques en papier graphité, ou en papier d'étain, ou, enfin, en cuivre rouge de $\frac{5}{10}$ de millimètre d'épaisseur.

» Le système a été placé d'abord dans le plan du disque tournant, l'aiguille inférieure à 12^{mm} au-dessus du bord supérieur du disque, puis je l'ai déplacé en avant du disque en le rapprochant peu à peu du centre.

» Les données des expériences étaient les mêmes que dans la série précédente ([1]).

» *J'ai constaté ainsi que le disque tournant chargé ne produit aucun effet magnétique.*

» Mais j'ai trouvé en même temps qu'il est très facile d'obtenir des déviations présentant tous les caractères de réversibilité attendus des effets de la convection, et s'accordant même avec ceux-ci comme ordre de grandeur.

» Seulement ces déviations sont toujours d'origine électrostatique ou causées par des étincelles ou des aigrettes.

» On les observera chaque fois que le système suspendu n'aura pas été très soigneusement désélectrisé et ne sera pas protégé par un écran électrique très bon conducteur. Un tube de papier graphité, qui constitue pour des corps au repos un écran électrique parfait, est tout à fait insuffisant lorsque ces corps se déplacent très rapidement.

» D'ailleurs, j'ai vérifié par toute une série de recherches que les déviations obtenues restaient les mêmes si l'on supprimait sur la lame de mica les aiguilles aimantées; quant à leur ordre de grandeur, on le fait varier à volonté en changeant plus ou moins la charge électrique de la lame de mica.

» En remplaçant le mica par de l'aluminium, on a encore des phénomènes analogues, mais réversibles seulement avec le signe de la charge et plus avec le sens de la rotation. La polarisation du mica doit donc intervenir.

» La direction des courants d'air électrisés provenant de la rotation du disque joue aussi un rôle, mais il est très difficile de le définir exactement.

» Enfin, toutes les fois que le système suspendu, quel qu'il soit, est protégé par un écran électrique très conducteur, on ne peut obtenir aucune déviation de cette nature.

» De plus, il arrive souvent qu'au moment où l'on change le signe de la charge du disque, une étincelle, ou même une sorte de pinceau de décharge à peine lumineux, se produit entre le disque et les plateaux fixes.

» Ceci cause, sur l'aiguille aimantée, des impulsions réversibles à la

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 797; 1900.

fois avec le signe de la charge et le sens de la rotation : le peu de stabilité du zéro de systèmes aussi sensibles fait qu'il peut résulter de ces impulsions des déviations permanentes faibles.

» D'ailleurs, la disposition même de ces expériences, dans lesquelles un appareil d'observation extrêmement délicat et sensible se trouve placé dans une région qui est le siège de perturbations de toute nature, rend très difficile l'élimination des causes d'erreur. Les bonnes séries de lectures sont rares. Il est très explicable qu'on ait pu se tromper.

» Avec la méthode que j'ai employée auparavant ([1]) et où j'observais les effets d'induction de la convection électrique, les résultats étaient beaucoup plus nets, simplement parce que l'appareil de mesure, un galvanomètre, pouvait être placé aussi loin qu'on voulait de l'appareil d'expérience.

» Mais le résultat final demeure le même, et il paraît bien établi que, *dans les conditions des expériences de MM. Rowland et Himstedt, et dans les miennes, la convection électrique ne produit pas d'effet magnétique.* »

ACOUSTIQUE. — *Sur les impressions musicales (physico et psychophysiologie).* Note de M. **Firmin Larroque**, présentée par M. A. Cornu.

« Le phénomène de synchronisation des éléments de l'accord musical sur lequel est basée ma théorie de l'*impression globale harmonique* résultant de réactions intervibratoires qui ne peuvent s'exercer qu'au moment et au point d'émission, il s'ensuit que, lorsque la synchronisation n'a pas lieu, l'impression perçue ne peut être que polyphonique.

» Lorsque l'émission des composants d'un accord n'est pas synchrone, ce ne peut être que par un phénomène de mnésie que l'auditeur croit percevoir l'*impression harmonique globale* concurremment avec l'*impression polyphonique*, qui seule est réelle.

» J'ai montré comment on est conduit à admettre l'existence de trois types de vibration nerveuse, caractérisés par la forme de l'amortissement, et à supposer que le phénomène dénommé *vibration nerveuse* est constitué physiquement par un ensemble vibratoire divisible en trois phases : phase d'amplitude croissante, phase d'amplitude stationnaire, phase d'amortissement. L'expérience confirme cette manière de voir.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1544; 1900.

» Si, par exemple, on recherche quel est le régime de courant électrique le mieux approprié à la production de contractions musculaires au nombre de 10 par seconde, la question se présente de la façon suivante : la décharge du condensateur, qui n'est au fond que l'amortissement d'une impulsion unique de courant, ne peut être utilisée; le courant sera de force électromotrice aussi peu élevée que possible, et astreint à varier d'intensité, en moins de $\frac{1}{20}$ de seconde, continûment ou par ondulation, de zéro à un maximum ; il peut encore être alternatif.

» Les expériences que j'ai faites sur moi-même ont établi que le courant alternatif devait être éliminé et que le courant croissant ondulatoirement était le plus favorable à la production de la contraction périodique. La corrélation existant entre le régime du courant d'excitation et celui de la vibration nerveuse est évidente.

» Une autre confirmation de mes idées théoriques m'a été fournie par les impressions visuelles. Au moyen d'écrans appropriés, j'ai fait varier l'éclairement d'une page imprimée, de façon que pendant la durée d'une émission (il y en avait 10 par seconde) il restât uniforme ou bien crût continûment ou ondulatoirement. J'ai trouvé que l'éclairement ondulatoirement croissant (avec petit stade final de luminosité maximum) est le plus favorable à la netteté de la vision. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation et la décomposition des acétals.* Note de M. MARCEL DELÉPINE.

« Dans mes précédentes recherches thermochimiques sur les acétals d'alcools monavalents et plurivalents (*Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 684 et 745; 1900), j'ai indiqué que la réaction génératrice devait être limitée par la réaction inverse de l'eau sur l'acétal formé; soit

$$R - CHO + 2R'(OH) \rightleftarrows R - CH(OR')^2 + H^2O.$$

» Cette notion de *limite* ne me paraît pas avoir été jusqu'ici exprimée et je demande à l'Académie la permission d'exposer quelques résultats; les détails des expériences paraîtront ailleurs et les faits antérieurement découverts par d'autres auteurs y seront en même temps signalés.

» Le point dominant est que les lois qui régissent la formation et la décomposition des acétals se rapprochent singulièrement de celles de l'éthérification et de la saponification : on ne saurait mieux dire que les

acétals sont des éthers de l'aldéhyde fonctionnant comme une sorte d'acide bibasique. Si l'on fait abstraction de leur stabilité vis-à-vis de l'eau ou des alcalis, qui les fait ressembler aux éthers-oxydes, leurs autres propriétés les rendent assimilables aux éthers-sels.

» Les expériences ont surtout porté sur le méthylal, qui peut être ici pris pour type, comme l'éther acétique l'est pour les éthers-sels, mais j'ai aussi étudié sommairement d'autres formals, comme ceux des alcools éthylique, propylique, ceux du glycol, de l'érythrite, de la mannite, et même aussi l'acétal de ce dernier polyalcool. L'avantage des formals réside en ce que l'aldéhyde formique peut se doser, soit par la méthode de Romijin (par I en sol. alcaline), soit par celle de MM. Brochet et Cambier (action du chlorhydrate d'hydroxylamine). Voici les principaux résultats, accompagnés de quelques exemples destinés à les éclaircir.

» La réaction est limitée et la limite est la même, que l'on parte des composants ou de l'acétal et de l'eau. C'est ainsi, par exemple, que le système $CH^2O + 2CH^4O$ a fourni 0,76 du méthylal possible, après quelques heures à 100°, tandis que le système inverse $CH^2(OCH^3)^2 + H^2O$ a cessé de se décomposer lorsque 0,22 du méthylal furent dédoublés; de même, le système $CH^2O + 4CH^4O$ a fourni 0,916 de méthylal alors que le système réciproque $CH^2(OCH^3) + 2CH^4O + H^2O$ a laissé subsister 0,913 de méthylal. Il en est encore ainsi, même s'il y a primitivement de l'eau; les systèmes réciproques de l'érythrite, par exemple,

$$2CH^2O + C^4H^6(OH)^4 + 8H^2O \qquad \text{et} \qquad C^4H^6O^4(CH^2)^2 + 10H^2O$$

ont cessé de réagir lorsque 0,575 du diformal de l'érythrite furent formés, d'une part, et lorsqu'il resta 0,573 de ce même diformal, d'autre part. La mannite, le glycol donnèrent des résultats analogues; enfin, le triacétal de la mannite en présence de $3 \times 16H^2O$ laissa subsister 0,33 de l'acétal primitif.

» La présence de l'eau abaisse la limite. C'est ce que montre le Tableau écourté suivant, tiré indifféremment des réactions directes ou inverses :

		Limite.			Limite.
Méthylal	$+ H^2O$...	0,78	Diformal de l'érythrite	$+ 2 \times H^2O$...	0,89
»	$+ 4H^2O$...	0,58	»	$2 \times 5H^2O$...	0,57
»	$+ 128H^2O$...	0,02	»	$2 \times 16H^2O$...	0,42
Formal dipropyl.	$+ H^2O$...	0.785	Triformal de la mannite	$+ 3 \times 5H^2O$...	0,75
»	$+ 64H^2O$...	0,06	»	$+ 3 \times 128H^2O$...	0,32

Si ce Tableau était complet, on y remarquerait assez nettement que les limites les plus élevées en présence d'une même dose d'eau appartiennent aux formals d'alcools polyatomiques que j'ai signalés comme dégageant d'autant plus de chaleur (à partir du système : aldéhyde + alcool) que l'atomicité était plus élevée. On y verrait aussi que les formals du méthanol, de l'éthanol, du propanol et du glycol ont pour limite environ 0,76-0,78, quand il n'y a pas d'eau à l'origine de la réaction formatrice, tandis que pour l'érythrite cette limite est 0,89 et qu'elle est vraisemblablement plus élevée encore pour la mannite. Mais ici, les conditions physiques de solubilité paraissent inter-

venir trop efficacement pour que la discussion de ces résultats puisse être engagée avec certitude, et ces mêmes conditions contribuent puissamment à donner à chaque acétal un caractère propre qui manque davantage aux éthers-sels.

» La présence d'un excès d'alcool ou d'aldéhyde élève la limite, mais inégalement [1]; cela résulte des valeurs suivantes :

$CH^2O + 2CH^4O$...	lim = 0,78	$CH^2O + 2CH^4O + 15H^2O$...	lim = 0,303
$CH^2O + 4CH^4O$...	0,91	$CH^2O + 4CH^4O + 15H^2O$...	= 0,545
		$2CH^2O + 2CH^4O + 15H^2O$...	= 0,36

» La température active les réactions; c'est là une observation qui n'a rien de spécial. Il est inutile de dépasser 100°, s'il y a en présence un agent auxiliaire.

» La présence des acides est extrêmement efficace comme agent auxiliaire et peut-être est-elle nécessaire pour la décomposition. A cet égard, je citerai les expériences suivantes : le système $CH^2(OCH^3)^2 + 16H^2O$ n'a pas donné d'indice de décomposition après quarante heures à 100°, en l'absence d'acide, et tout au plus 1 pour 100 après deux cent seize heures; alors qu'avec de l'eau contenant 2 pour 100 d'HCl la réaction est complète après quelques heures et probablement même en moins d'une. A la température ordinaire, la réaction devient assez lente pour qu'on puisse suivre les progrès de la réaction en présence d'eau acidulée, au titre HClN, $HCl\frac{N}{2}$, $SO^4H^2\frac{N}{2}$, ... Sans donner le détail des nombreuses déterminations faites sur la marche de la décomposition, je rappellerai seulement que la vitesse de cette décomposition est plus rapide avec HClN qu'avec $HCl\frac{N}{2}$, qui surpasse lui-même de beaucoup $HCl\frac{N}{16}$; enfin, $SO^4H^2\frac{N}{2}$ active près de 2,5 fois moins que $HCl\frac{N}{2}$ et l'acide acétique a une action extrêmement faible. Ces résultats viennent se ranger à côté de tous ceux que l'on connaît, soit sur la saponification, soit sur l'interversion.

» Il y a avantage à employer un excès d'alcool plutôt que l'excès correspondant d'aldéhyde.

» La formation peut avoir lieu en l'absence d'acides, mais elle est singulièrement favorisée par leur présence; faits encore essentiellement analogues à ceux que l'on observe dans l'éthérification (M. Berthelot, *Ann. de Chimie et de Phys.*, 5e série, t. XV, p. 220; 1878).

» Enfin, la décomposition et la formation des systèmes agissant en présence de HCl peut se représenter en fonction du temps par des logarithmiques, courbes ordinaires de ce genre de réactions.

» Bien entendu, la nature de l'acide et sa concentration, si elle n'est pas trop grande, ne changent rien à la limite. Celle-ci paraît seulement diminuer un peu par l'élévation de température.

» Tels sont les faits principaux qui mettent la limite hors de doute. Une dernière question se pose. Certains corps réputés être des acétals, les saccharoses ou bioses, par exemple, ont-ils une limite de dédoublement ?

A priori, il semble que non ; mais il faut réfléchir que l'on fait toujours intervenir beaucoup d'eau, et que parties égales de biose et d'eau constituent déjà un système de 20 molécules d'eau pour 1 molécule de biose. Or, M. Wohl nous a appris qu'en solution concentrée il y a réellement des phénomènes de retour, de *réversion;* ceux-ci attestent évidemment l'existence d'une limite analogue à celle des acétals. Mais ce n'est pas tout, le but est souvent dépassé ; le biose formé peut réagir en vertu de réactions analogues qui se poursuivent, et ainsi naissent les substances dextriniformes qui peuvent masquer le produit primordial de la réversion et en rendre l'extraction très pénible. Il suffira de rappeler l'histoire de l'isomaltose de M. Ém. Fischer. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'élimination du méthane dans l'atmosphère.* Note de M. V. **Urbain**, présentée par M. H. Moissan.

« La composition de l'air atmosphérique a été l'objet dans ces dernières années de remarquables travaux. Mais il est un point qui, depuis les recherches des premiers chimistes du siècle, paraît avoir été négligé : c'est le mécanisme de l'élimination du méthane.

» Ce gaz se dégage en abondance à la surface de la terre : indépendamment des sources de ce gaz qui existent dans beaucoup de pays, ce carbure est un produit constant de la fermentation des matières cellulosiques. Popoff a démontré qu'à l'abri de l'air, les substances hydrocarbonées se décomposent en acide carbonique, eau et méthane, ce dernier gaz présentant un volume sensiblement double du premier.

» Cependant les résultats des analyses, faites en 1884 par MM. Müntz et Aubin et, en 1900, par M. Arm. Gautier, comparés à ceux obtenus par Boussingault, montrent que la proportion du méthane dans l'air atmosphérique n'a pas augmenté. Ce gaz, comme l'acide carbonique, doit donc être éliminé au fur et à mesure qu'il se produit.

» Abandonnant l'ancienne hypothèse de Volta qui pensait que le méthane devait être brûlé par l'oxygène de l'air sous l'influence de la foudre et que cette combustion était la cause des aurores polaires, Davy ayant démontré qu'un volume de méthane, dilué de 17 volumes d'air, ne s'enflamme plus, et supposant que le formène pouvait être lentement oxydé par l'ozone atmosphérique, j'ai fait passer dans l'ozoniseur de M. Berthelot un très lent courant d'air contenant 1 pour 100 de méthane. Voici les résultats de l'expérience :

» 2^{lit} d'air contenant 20^{cc} de méthane ont traversé l'ozoniseur. Durée de l'expérience : cinq heures. Retrouvé dans le gaz fortement ozoné sortant de l'appareil $13^{cc},7$ de méthane.

» Ainsi, dans ces conditions éminemment plus favorables que celles qui peuvent exister dans l'atmosphère, le tiers à peine du gaz carburé a été brûlé. Il est donc bien difficile d'admettre que l'ozone fut l'unique cause de l'élimination du méthane atmosphérique.

» J'ai supposé alors que les plantes pouvaient jouer vis-à-vis du méthane le rôle qu'elles jouent vis-à-vis de l'anhydride carbonique. Pour justifier cette hypothèse, j'ai enfermé hermétiquement des plantes dans des vases de verre contenant environ 1300^{cc} d'air additionné d'un volume connu de méthane. Les racines des plantes plongeaient dans une couche de sable humide. Pour doser le méthane à la fin de l'expérience, je déplaçais les gaz remplissant le vase par de l'eau et je les faisais passer d'abord dans des tubes à potasse caustique et à ponce sulfurique, puis sur une colonne d'oxyde de cuivre de $0^m,80$ de longueur, chauffé au rouge, pour brûler le carbure d'hydrogène, et enfin dans de nouveaux tubes à ponce sulfurique et à potasse. Voici quelques résultats d'expériences (1) :

Dates des expériences.	Volume de méthane introduit.	Proportion du méthane dans l'air.	Durée de l'expérience.	Volume du méthane disparu.	Volume du méthane retrouvé dans l'appareil.
	cc		jours	cc	cc
Juin 1895..........	50	$\frac{1}{25}$	6	38	12
Juin 1895..........	100	$\frac{1}{12}$	»	80,5	19,5
Août 1895..........	100	$\frac{1}{12}$	11	78,7	21,3
Septembre 1895....	100	$\frac{1}{12}$	10	82	18
Septembre 1897....	24	$\frac{1}{50}$	7	24	0
Septembre 1897....	100	$\frac{1}{12}$	10	74	26
Octobre 1897.......	24	$\frac{1}{50}$	10	20	4
Septembre 1900....	40	$\frac{1}{34}$	7	21	19

» Pour apprécier les causes d'erreur que comportait cette méthode expé-

(1) Ces expériences datent de plusieurs années; je ne les avais pas publiées, par suite des nombres souvent peu concordants que j'avais obtenus pour le carbone et l'hydrogène dans le dosage du méthane. Les recherches récentes de M. Arm. Gautier expliquent ces discordances. J'ai calculé le volume du méthane non absorbé dans ces expériences par la quantité de l'hydrogène brûlé par l'oxyde de cuivre.

rimentale, notamment la solubilité du méthane dans l'eau servant au déplacement du gaz, j'ai fait quelques expériences sans mettre de plantes dans l'appareil :

Juillet 1895........	40^{cc}	$\frac{1}{34}$	8 jours	$1,5^{cc}$	$38,5^{cc}$
Juillet 1895........	24	$\frac{1}{50}$	»	1,2	22,8

» Les quantités de méthane absorbées par les plantes dans ces conditions ont donc varié de 20^{cc} à 82^{cc}.

» Ces résultats semblent démontrer que ce sont les végétaux qui, en absorbant le méthane, s'opposent à son accumulation dans l'atmosphère et justifient une fois de plus le rôle qu'on leur attribue généralement de purificateurs de l'air. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des éthers d'acides gras monobasiques sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes.* Note de M. V. **Grignard**, présentée par M. H. Moissan.

« J'ai signalé récemment (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1322) la formation des combinaisons organomagnésiennes de la forme RMgI ou RMgBr et j'ai indiqué leur action sur les aldéhydes et les cétones. Les synthèses que j'ai réalisées dans cette voie, et qui seront prochainement publiées en détail, me permettent d'affirmer que cette nouvelle méthode, outre ses avantages particuliers de simplicité, de rapidité et de rendement, est beaucoup plus générale que celle de Wagner-Saztzeff.

» Poursuivant mes recherches, j'ai étudié l'action de ces combinaisons sur les éthers d'acides gras monobasiques et particulièrement sur les éthers formique et acétique.

» On sait en effet que les composés organozinciques, en dehors du zinc allyle, ne réagissent que sur les éthers formiques, et encore avec de médiocres rendements. J'ai reconnu que l'emploi des combinaisons organomagnésiennes permettait, comme dans les cas précédemment étudiés, de généraliser la méthode.

» I. Pour étudier la réaction, j'ai fait réagir l'éthyl-bromure de magnésium sur le formiate d'éthyle et j'ai reproduit ainsi le diéthylcarbinol avec un rendement de 73 pour 100. La réaction se passe vraisemblablement en deux phases comme avec

les composés organozinciques :

$$1^\circ \qquad HCO^2C^2H^5 + C^2H^5MgBr = HC\begin{matrix} /OMgBr \\ -OC^2H^5; \\ \backslash C^2H^5 \end{matrix}$$

$$2^\circ \qquad HC\begin{matrix} /OMgBr \\ -OC^2H^5 \\ \backslash C^2H^5 \end{matrix} + C^2H^5MgBr = HC\begin{matrix} /OMgBr \\ -C^2H^5 \\ \backslash C^2H^3 \end{matrix} + C^2H^5OMgBr.$$

» Le produit de la première phase reste dissous dans l'éther, celui de la deuxième se sépare au bout de quelques heures sous forme d'un liquide visqueux qu'on décompose par l'eau.

» Mais avec les termes plus élevés la réaction est différente et conduit à des résultats particulièrement intéressants.

» Par l'action de l'isoamylbromure de magnésium sur le formiate d'éthyle, on obtient, en effet, un liquide incolore mobile, d'odeur faible, agréable, bouillant à 100°-101° sous 8mm et qui n'est pas, comme on devrait s'y attendre, le diisoamylcarbinol, mais le formiate de cet alcool (1)

» Saponifié par la potasse alcoolique, il se transforme intégralement en formiate de potassium et d'isoamylcarbinol, liquide incolore, peu mobile, d'odeur fraîche et agréable, bouillant à 105° sous 9mm.

Trouvé	$C = 76,44$	$H = 14,22$
Pour $C^{11}H^4O$.........	$C = 76,74$	$H = 13,95$

» Une autre particularité du corps obtenu mérite d'être signalée. La réfraction moléculaire déterminée sur deux échantillons bien purifiés a été trouvée égale à 60,171 et 59,94, tandis que la réfraction moléculaire serait pour le formiate de diisoamylcarbinol 59,044 (incréments de Conrady). Mais les nombres trouvés correspondent très nettement à la formule isomère $C^5H^{11}C(OH) = C(OH) - C^5H^{11}$ (59,985) avec laquelle on peut encore aisément expliquer l'action de la potasse.

» Les différentes expériences que j'ai faites pour vérifier cette constitution ne m'ont donné jusqu'à présent que des résultats négatifs.

» L'isobutylbromure de magnésium semble former le terme de passage entre les réactions normales et les réactions anormales.

» Il conduit en effet à un mélange de diisobutylcarbinol et de son formiate bouillant à 173°-175° sous 750mm et dont la saponification fournit le diisobutylcarbinol, liquide incolore, peu mobile, d'odeur forte, bouillant à 172°-174° sous 752mm (1).

» Je l'ai d'ailleurs identifié avec celui que j'ai préparé par l'action du valéral sur l'isobutylbromure de magnésium.

(1) Trouvé.................... $C = 71,97$ $H = 12,1$
Pour $C^{12}H^{24}O^2$............ $C = 72,00$ $H = 12,00$

(2) Trouvé............... $C = 75,04$ $H = 13,90$
Pour $C^9H^{20}O$ .... $C = 75,00$ $H = 13,89$

» II. Avec l'éther acétique, la réaction paraît être normale dans toute la série.

» La première phase fournit un liquide visqueux qui se sépare de l'éther pendant l'opération et qui ne tarde pas à se transformer en une masse bien cristallisée.

» Par l'action du méthyliodure de magnésium sur l'acétate de méthyle, j'ai reproduit le triméthylcarbinol cristallisable de Boutlerow avec un rendement de 82 pour 100.

» Avec l'isoamylbromure de magnésium on obtient le méthyldiisoamylcarbinol, liquide incolore, légèrement visqueux, dont l'odeur rappelle beaucoup celle du beurre frais, bouillant à 108°-109° sous 10mm (¹).

» On peut donc présumer, d'après les résultats déjà acquis, que l'emploi des combinaisons organomagnésiennes mixtes permettra de simplifier et de généraliser la plupart des méthodes de synthèse pour lesquelles on a utilisé jusqu'ici les composés organozinciques, mais encore d'en instituer de nouvelles prévues par la théorie, mais pratiquement irréalisables au moyen du zinc. C'est dans ces deux voies que je poursuis mes recherches. »

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption de la lumière par les indophénols.* Note de MM. **P. Bayrac** et **C. Camichel**, présentée par M. Haller.

« Les indophénols à azote tertiaire, que l'un de nous a préparés (²) et que nous avons étudiés (*Comptes rendus*, t. CXXII) présentent tous dans un même dissolvant (alcool, par exemple) un spectre *analogue*, ils possèdent tous une bande rouge qui semble caractéristique de ces indophénols.

» Tel est le fait qui a été énoncé par nous et que personne n'a contredit.

» M. Lemoult a étudié la série d'indophénols obtenus par l'oxydation de mélanges de *p*-phénylènediamine et de phénol ou d'*o*-crésol qui ont en position para, par rapport à l'azote qui relie les deux noyaux, un azote primaire au lieu d'un azote tertiaire, et a trouvé que cette série de corps, dont nous n'avons pas encore achevé la préparation (³) présente une bande rouge *déplacée* par rapport à celle que donnent les premiers indophénols.

(¹) Trouvé .... C = 77,26 H = 14,09
Pour $C^{12}H^{26}O$ .... C = 77,42 H = 13,95

(²) Bayrac, *Thèse*, 1895. Gauthier-Villars.

(³) Il nous semble nécessaire d'obtenir les corps que nous étudions à l'état cristallisé; les produits industriels présentant beaucoup d'impuretés qui peuvent fausser les résultats. En voici un exemple : on forme une bande d'absorption (par exemple, indophénol) ; en regardant cette bande à travers un verre vert, cette bande paraît se déplacer

» Nous ne contestons pas ce déplacement de la bande rouge sous l'influence de l'azote. Il existe peut-être, en tout cas il n'est nullement démontré par les expériences de M. Lemoult, ou plutôt ce *déplacement n'a aucun sens précis*.

» M. Lemoult définit la position des bandes d'absorption en prenant la moyenne entre les divisions du micromètre, qui correspondent aux extrémités apparentes de la bande. Il paraît n'avoir pas remarqué que l'une de ces extrémités (au moins dans les indophénols à azote tertiaire) est *non la fin de la bande, mais la limite des radiations visibles*, limite par conséquent variable avec l'éclat du spectre.

» C'est ce que nous allons démontrer.

» Dans un spectroscope très dispersif (4 prismes de flint lourd) la partie supérieure de la fente est éclairée par un faisceau lumineux qu'on peut atténuer dans un rapport constamment connu, la partie inférieure de la fente est éclairée par un faisceau lumineux sur le trajet duquel on place la dissolution d'indophénol. Les deux spectres sont amenés à l'égalité avant l'interposition de la dissolution. Cette égalité a lieu simultanément pour toutes les radiations des deux spectres, les deux sources étant identiques; on interpose la dissolution d'indophénol, on amène l'égalité à l'extrémité la plus réfrangible de la bande; l'égalité n'a pas lieu pour les autres portions de la bande et l'on voit immédiatement que la dissolution d'indophénol laisse passer d'autant plus de lumière qu'on s'approche davantage de l'infra-rouge.

» Voici un exemple : *indophénol du thymol*

$$\begin{array}{l} \quad CH^3 \\ O\langle\quad\rangle C = Az - C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ \qquad CH\langle {CH^3 \atop CH^3} \end{array}$$

Ces valeurs du coefficient K par lequel il faut multiplier l'intensité incidente pour avoir l'intensité émergente augmentent de plus en plus quand on se rapproche de l'infra-rouge.

Nombre de tours de la vis micrométrique qui déplace la lunette astronomique.		
0	$K = 0,424$	extrémité du spectre visible
3	$K = 0,146$	
6	$K = 0,046$	
9	$K = 0,010$	cette radiation correspond à $\lambda = 0^{\mu},666$.

---

vers le jaune, car les rayons situés du côté de l'infra-rouge sont plus affaiblis que les rayons situés de l'autre côté de la bande; une impureté verte produirait donc un déplacement dans ce sens.

» La conclusion est la même pour tous les indophénols examinés :

» *Indophénols du phénol, orthocrésylol, métacrésylol, paraxylenol, orthoéthylphénol, isopropylphénol, carvacrol, thymol.*

» Dans aucune expérience *nous n'avons pu limiter la bande rouge du côté de l'infra-rouge,* ni même observer le point culminant de la courbe (le moment où la transparence de la solution cesse d'augmenter).

» Nous avons cherché aussi à définir les extrémités de la bande par la condition que le coefficient K ait la même valeur très faible pour ces deux extrémités.

» Toutes ces tentatives ont été vaines.

» Nous avons d'ailleurs vérifié directement ce que nous avançons, par le dispositif suivant :

» On éclaire la fente du spectroscope avec le soleil. Dans ces conditions le spectre obtenu paraît s'arrêter à la raie A; on interpose la dissolution d'indophénol, et l'on voit immédiatement la raie A apparaître. L'éclat du spectre n'aveugle plus l'œil, et la transparence de l'indophénol pour les radiations comprises entre A et B se manifeste.

» Le déplacement de la bande sous l'influence de la concentration ou de l'épaisseur est très facile à expliquer. Les coefficients d'absorption étant très différents pour les deux extrémités apparentes de la bande, quand la concentration ou l'épaisseur augmente, la bande *paraît* se déplacer du côté où l'absorption est la plus faible, c'est-à-dire du côté de l'infra-rouge.

» Nous nous proposons d'envisager dans une prochaine Note les indophénols à azote primaire (¹). »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des combinaisons acides et alcooliques de la phénylcarbazide ou urée de la phénylhydrazine.* Note de M. **P. Cazeneuve**, présentée par M. Armand Gautier.

« La diphénylcarbazide ou urée de la phénylhydrazine, qui ne peut être envisagée comme une base car elle ne contracte pas d'ailleurs de combinaisons avec les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, se soude molécule à molécule avec les acides organiques et les alcools pour donner des corps de la forme

$$C^6H^5HAz = AzH - CO - AzH = AzH - C^6H^5.M,$$

M désignant une molécule d'acide ou d'alcool.

(¹) Nous remercions tout particulièrement M. Jouanne, préparateur à la Faculté des Sciences de Toulouse, qui nous a aidés dans ce travail.

» I. Nous avons réalisé ces combinaisons successivement avec les acides de la série grasse CH^2O^2, $C^2H^4O^2$, $C^3H^6O^2$, $C^4H^8O^2$, $C^5H^{10}O^2$. La réaction a été faite avec les acides propionique et butyrique normaux et l'acide valérianique de la valériane. Nous avons également combiné cette urée avec l'acide oxalique. Sans nul doute un très grand nombre d'acides organiques doivent s'unir ainsi avec l'urée de la phénylhydrazine.

» Les combinaisons avec les acides de la série grasse s'effectuent en dissolvant à chaud cette urée dans un excès d'acide. Par refroidissement, la combinaison cristallise; elle est essorée et séchée dans le vide sur la chaux sodée et l'acide sulfurique. Pour les acides formique, acétique et propionique, la dissolution à chaud dans ces acides étendus de leur volume d'eau donne un résultat plus favorable. La combinaison est obtenue d'emblée parfaitement incolore.

» La combinaison oxalique s'effectue en dissolvant à chaud l'urée de la phénylhydrazine dans une solution saturée à froid d'acide oxalique au sein de l'alcool méthylique ou éthylique; elle cristallise par refroidissement; on la fait recristalliser dans l'alcool à chaud.

» Cette méthode permettra d'obtenir d'autres combinaisons de cette urée avec des acides organiques solides.

» Les analyses de ces combinaisons acides, faites soit en dosant l'azote, soit en chassant la molécule acide par la chaleur, correspondent à une combinaison équimoléculaire. L'acide oxalique bibasique se soude à deux molécules d'urée.

» Les termes formique et oxalique se présentent sous forme de petits cristaux étoilés. Les combinaisons acétique, propionique, etc. sont tantôt en aiguilles, tantôt sous forme de paillettes brillantes. Stables dans le vide, ces combinaisons se dissocient par la chaleur un peu au-dessous de 100°; chauffées brusquement vers 98°, elles se liquéfient et perdent leur acide. Peu à peu le corps se solidifie à nouveau et donne le point de fusion de la phénylhydrazine (160°). Le dédoublement se produit en projetant les cristaux sur l'eau bouillante; la liquéfaction est immédiate, avec phénomènes giratoires dus à la dissociation du corps, dissolution de l'acide dans l'eau et modification de la tension superficielle. La diphénylcarbazide mise en liberté se solidifie bientôt dans cette eau bouillante. Au sein des alcools méthylique et éthylique à 93°, ces combinaisons acides sont assez stables, en raison du point d'ébullition peu élevé de ces alcools.

» II. Cristallisée dans les alcools en excès, l'urée de la phénylhydrazine donne également des combinaisons alcooliques, moins stables cependant que les combinaisons acides. Non seulement la chaleur et l'eau bouillante les décomposent, mais quelques-unes s'efflorissent à l'air.

» Les combinaisons méthyliques et éthyliques subissent cette altération avec le temps; les combinaisons amylique et benzylique sont toutefois moins dissociables.

» Elles ne se décomposent pas dans le vide sur l'acide sulfurique, et perdent leur molécule alcoolique seulement vers 100°.

» Nous avons réalisé ces combinaisons avec les alcools méthylique, éthylique, isopropylique, amylique, benzylique. Les corps obtenus sont solides, cristallisés en longues aiguilles blanches. Le composé amylique se présente sous forme de petits cristaux étoilés brillants. L'analyse faite en chassant l'alcool par la chaleur donne des résultats théoriques.

» Toutes ces combinaisons sont décomposables par l'eau. Elles sont sans aucun doute générales avec les alcools.

» III. Les phénols et les aldéhydes donnent des combinaisons moléculaires semblables dont nous poursuivons l'étude. Les aldéhydes forment également, suivant la température de la réaction, des produits de condensation que nous décrirons bientôt.

» La tendance à la pentavalence d'un des azotes terminaux explique ces combinaisons multiples toutes comparables. Sans doute la molécule R.OH, acide, alcoolique ou phénolique se scinde momentanément pour donner un corps de la forme

$$C^6H^5-HAz=AzH-CO.AzH.\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C^6H^5}{Az}}\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

» Il est à remarquer que l'urée ordinaire contracte aussi plusieurs combinaisons analogues; elles sont toutefois moins nombreuses et moins générales que celles que forme l'urée de la phénylhydrazine. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétones de l'huile de bois, diméthylcyclohexénone.* Note de M. A. Béhal, présentée par M. A. Haller.

« J'ai montré dans des Notes précédentes (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 1036) que l'on pouvait extraire au moyen de l'acide chlorhydrique, des huiles neutres retirées du goudron de bois, une série de cétones, et j'ai établi, au moyen de l'oxydation, la formule de l'une d'elles qui répond à la formule d'une méthylcyclohexénone (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 46); depuis, j'ai entrepris d'élucider la constitution d'une autre de ces cétones. Elle bout à 194°, son oxime fond à 102°,5 et elle donne un dérivé benzoylé fusible à 129°. L'analyse lui assigne la formule $C^8H^{12}O$. Pour en déterminer la structure j'ai procédé par oxydation. La cétone pure a été oxydée au moyen du permanganate en solution à 5 pour 100, on en

emploie la quantité théorique nécessaire pour fournir O^3. Le produit d'oxydation est composé d'acide acétique et d'un second acide qui répond à la formule $C^6H^{10}O^3$. Il bout à 160° sous 30^{mm} et possède l'odeur atténuée de l'acide lévulique. Le corps ainsi obtenu est un acide cétonique. Il est acide, car il rougit le tournesol et décompose les carbonates; il est cétonique, car il fournit immédiatement à froid avec la semi-carbazide une semicarbazone très peu soluble dans l'alcool, même bouillant, et qui fond au bloc Maquenne, en une seconde, à 191°-192°. Il renferme un groupement $CH^3.CO$; en effet, traité en liqueur alcaline par le brome, il donne du bromoforme. Il se forme en même temps un acide bibasique soluble dans l'eau, très peu soluble dans le benzène bouillant, dont le point de fusion est situé vers 110° : c'est de l'acide pyrotartrique.

» D'après cela, la formule de l'acide primitif ne pouvait être représentée que par un des deux schémas suivants :

(I) $$CH^3 - CO - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CO^2H,$$

(II) $$CH^3 - CO - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CO^2H,$$

qui sont les formules des acides α et β-méthyllévuliques.

» En effet, les corps ainsi constitués auraient tous deux fourni, par l'action du brome en liqueur alcaline, du bromoforme et de l'acide pyrotartrique.

» Pour savoir laquelle de ces deux formules il fallait attribuer à l'acide obtenu dans l'oxydation, j'ai procédé par comparaison. J'ai préparé l'acide α-méthyllévulique; quant à l'acide β, il a été étudié, dans ces derniers temps, par M. Blaise qui a bien voulu me donner un peu de la semicarbazone préparée avec cet acide.

» Pour préparer l'acide α-méthyllévulique, j'ai opéré en suivant la méthode de Bischoff (*Liebig's Annalen,* t. CCVI, p. 319), c'est-à-dire en saponifiant par l'acide chlorhydrique l'éther méthylacétylsuccinique :

$$CO^2C^2H^5 - \underset{\displaystyle CH^3-CO}{CH} - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CO^2C^2H^5.$$

» L'opération a marché très bien, mais l'auteur dit que son acide bout à 247°-248°; or, j'ai observé qu'il n'était pas distillable à la pression ordinaire sans perdre de l'eau. Il se forme dans ces conditions une lactone non saturée, d'odeur douce, bouillant à 205°-206° et ayant pour densité à 0° = 1,0588.

» Elle est assez soluble dans l'eau.

» Elle régénère facilement, par l'action des alcalis en liqueur aqueuse, l'acide cétonique correspondant. Celui-ci bout à 165° sous 45^{mm}, mais, distillé, même dans le vide, il fournit une petite quantité de lactone. Quoi qu'il en soit, cet acide réagit sur la semi-carbazide à peu près instantanément en donnant une semi-carbazone fusible en une seconde à 191°-192°.

» Les caractères de l'acide produit dans l'oxydation de l'acétone sont identiques; par conséquent, il répond à la formule

$$CH^3 - CO - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CO^2H$$

qui est l'acide α-lévulique

» L'acide β-méthyllévulique $CH^3 - CO - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CO^2H$

donne bien une semi-carbazone, mais celle-ci se forme difficilement et fond à 197° (Blaise, *Bulletin de la Societé chimique*, t. XXIII, p. 918).

» La formation des acides acétique et α-méthyllévulique, seuls produits formés dans l'oxydation, conduit à attribuer à la cétone $C^8H^{12}O$ la formule suivante :

CO
H^2C — $CH - CH^3$
HC — CH^2
C
|
CH^3

qui en fait une diméthylcyclohexénone.

» Cette formule rend bien compte de son oxydation, de sa stabilité, de son caractère non saturé, et cadre avec son point d'ébullition élevé. Ce travail me conduit à modifier la formule que j'avais donnée pour la méthylcyclohexénone, dont la constitution a été établie d'après ses produits d'oxydation.

» Je mets en regard la formule ancienne et la formule nouvelle :

CH^2
H^2C — CO
HC — CH^2
C
CH^3

Formule ancienne.

CO
H^2C — CH^2
HC — CH^2
C
CH^3

Formule nouvelle.

» Ces deux formules rendent bien compte toutes deux de la formation par oxydation de l'acide lévulique et de l'acide acétique. Mais si l'on suppose qu'il peut y avoir un rapport de constitution entre les différents produits contenus dans le mélange d'où l'on a extrait ces cétones, c'est la seconde formule qu'il faut adopter.

» Cette méthylcyclohexénone se condense avec l'acétone ordinaire en présence d'alcoolate de sodium pour donner un produit bien cristallisé fondant à 73°, bouillant à 160° sous 25mm, entraînable par la vapeur et possédant une odeur de menthe. C'est un dérivé monoacétonique; il peut répondre à la formule de constitution suivante $C^7H^{10} = CH - CO - CH^3$ à moins que ce ne soit l'atome d'oxygène de la propanone qui se soit éliminé avec les deux atones d'hydrogène d'un des groupements CH^2 voisin de la fonction cétonique $C^7H^8O = C\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$, ce qui est le cas général observé jusqu'ici dans les condensations avec les aldéhydes, par exemple dans la condensation du camphre (Haller, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 22). »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le butane dibromé et le butane diiodé* (1.4) : *nouvelle synthèse de l'acide adipique*. Note de M. l'abbé **J. Hamonet** [1], présentée par M. Georges Lemoine.

« Dans la série du butane, on ne connaît qu'un petit nombre de dérivés biprimaires, et encore quelques-uns de ceux que l'on cite ont été obtenus par une méthode difficile et peu sûre. Depuis fort longtemps et de bien des manières, avant de recourir à l'électrolyse du β-amyloxypropionate de potassium (voir *Comptes rendus*, 4 février 1901), j'avais cherché à préparer le butane dichloré ou les éthers qui lui correspondent, en vue d'essayer la synthèse du tétraméthylène. C'est ainsi que j'avais fait réagir des métaux tels que le sodium, le magnésium, le zinc, l'argent, le mercure sur l'éthane chloré et iodé (1.2), $ClCH^2CH^2I$, et sur le brométhoxybenzène $BrCH^2CH^2OC^6H^5$.

» J'espérais que l'iode ou le brome seraient seuls enlevés par le métal, et que les deux résidus s'uniraient pour donner, dans le premier cas, le butane dichloré (1.4), $CH^2ClCH^2CH^2CH^2Cl$, et dans le second la diphényline du butanediol (1.4), $(C^6H^5OCH^2CH^2CH^2CH^2OC^6H^5)$. Mais, bien que

(1) Laboratoire de Chimie de l'Institut catholique.

la réaction du mercure sur l'éthane chloré et iodé fût particulièrement facile et se produisît même à la température du laboratoire, dans toutes ces expériences, c'est toujours l'éthylène qui a été régénéré.

» L'électrolyse du β-chloropropionate de potassium $ClCH^2CH^2CO^2K$ ne m'a pas non plus donné le butane dichloré (1.4), $ClCH^2CH^2CH^2CH^2Cl$, que pouvait faire espérer la réaction classique. Je n'obtins que de l'acétylène, de l'éthylène chloré, des produits aldéhydiques et quelques centimètres cubes d'un liquide chloré, plus dense que l'eau, bouillant de 110° à 220°, qu'il me fut impossible d'identifier avec le butane dichloré. C'est à la suite de tous ces insuccès que j'ai préparé par électrolyse la diamyline du butanediol (1.4), et c'est de ce composé biprimaire que j'ai tiré tous les dérivés dont je vais maintenant parler.

» *Préparation du butane dibromé et du butane diiodé* (1.4). — Si l'on fait passer un courant d'acide bromhydrique dans la diamyline du butanediol (1.4) chauffée au bain-marie, ou si l'on sature ce corps à froid d'acide iodhydrique, il se forme deux molécules d'eau, deux molécules de bromure ou d'iodure d'amyle et une molécule de dibromobutane (1.4) ou de diiodobutane (1.4) :

$$C^5H^{11}O\,CH^2CH^2CH^2CH^2O\,C^5H^{11} + 4HI = 2H^2O + 2C^5H^{11}I + ICH^2CH^2CH^2CH^2I.$$

Par distillation fractionnée dans le vide, on sépare très facilement les produits de la réaction. Le rendement est bon avec l'acide bromhydrique, presque théorique avec l'acide iodhydrique. L'analyse du butane dibromé et celle du butane diiodé ont fourni des nombres satisfaisants.

» Le *butane dibromé* (1.4) est un liquide incolore, qui bout à 196°-197° sous la pression ordinaire, mais en se décomposant assez notablement, et à 85° sous la pression de 15^{mm} avec une très faible décomposition. Densité à 18° = 1,79.

» Le *butane diiodé* est un liquide, qu'on ne peut conserver incolore. Il bout, en se décomposant très légèrement, à 125°-126° sous la pression de 15^{mm}. Densité à 18° = 2,307.

» Dans ces composés les halogènes sont bien en position 1.4; il est facile de le démontrer.

» J'ai fait agir le cyanure de potassium sur le butane diiodé additionné d'alcool éthylique, de manière à former l'*hexane dinitrile* :

$$ICH^2CH^2CH^2CH^2I + 2KCAz = 2KI + AzCCH^2CH^2CH^2CH^2CAz.$$

» Celui-ci, par l'action de l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool, a donné d'abord de l'adipate d'éthyle, et, après saponification, de l'acide adipique $CO^2H - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$, qui fond bien à 150°.

» Cette expérience nous fournit, en même temps qu'une preuve de la constitution indiquée plus haut, une *nouvelle synthèse de l'acide adipique*.

On doit tout naturellement de cette constitution du diiodobutane (1.4) déduire celle du dibromure et celle de la diamyline du butanediol. D'ailleurs le procédé employé pour préparer ce dernier corps faisait prévoir et espérer cette constitution. Les résultats de l'action des métaux sur le butane dibromé et sur le butane diiodé, que je publierai prochainement, viendront encore confirmer ces conclusions.

» Ainsi, pour résumer tout ce Travail, je suis arrivé à préparer les dérivés biprimaires du butane : diamyline du butanediol (1.4), diiodobutane (1.4) et dibromobutane (1.4), en partant de la glycérine et en passant successivement par :

» L'acroléine $CH^2 = CH - CHO$;

» L'aldéhyde β-chloropropylique $CH^2Cl - CH^2 - CHO$;

» L'acide β-chloropropionique $CH^2Cl - CH^2 - CO^2H$;

» Le β-chloropropionate d'amyle $CH^2Cl - CH^2 - CO^2.C^5H^{11}$;

» Le β-amyloxypropionate d'amyle $C^5H^{11}.OCH^2 - CH^2 - CO^2.C^5H^{11}$ et le β-amyloxypropionate de potassium $C^5H^{11}.OCH^2 - CH^2 - CO^2K$. »

PHYSIOLOGIE. — *Le globule rouge nucléé se comporte autrement que le globule rouge anucléé, au point de vue de l'osmose, vis-à-vis de l'urée en solution* [1]. Note de M. R. Quinton, présentée par M. Edmond Perrier.

« 1. La loi résultant des travaux d'Hamburger, Gryns : « Au point de » vue osmotique, la molécule d'urée, dans une solution, se comporte vis-» à-vis du globule rouge comme si elle n'existait pas », ne vaut que pour le globule rouge anucléé. Elle ne vaut pas pour le globule rouge nucléé. L'urée en solution fait équilibre à ce dernier et s'oppose à la sortie de sa matière colorante.

» 2. Toutefois, ce phénomène d'équilibre est limité dans la durée. Après des temps variables selon les concentrations, l'hématolyse se produit.

» Historique. — Hamburger (1886, *Arch. Anat. und Physiol.*, p. 481), opérant sur le sang de bœuf (hématie anucléée), observe que l'urée fait exception aux lois physiologiques de l'osmose. Une solution d'urée, quelle que soit sa concentration, laisse sortir l'hémoglobine. Gryns (*Arch. gesamm. Physiol.*, t. LXIII, p. 86; 1896) étudie

(1) Travail de la Station zoologique d'Arcachon et du Laboratoire particulier de M. Hallion.

spécialement le phénomène. Il montre que : 1° toute solution d'urée, quelle que soit sa concentration, se comporte, vis-à-vis du globule rouge, comme l'eau distillée : le globule rouge s'y gonfle, puis hématolyse; 2° deux séries de solutions de Na Cl, à divers titres, étant effectuées, l'une dans l'eau distillée, l'autre dans une solution d'urée, l'hématolyse se produit dans les deux séries pour le même titre de chlorures. Gryns attribue ces résultats au fait que l'urée pénètre librement la cellule, pénétration qu'il démontre. Il ne spécifie pas le sang sur lequel il opère, mais comme, au cours de son travail, il emploie indifféremment le sang de Mammifère et celui d'Oiseau, et le plus souvent même ce dernier (à hématie nucléée), comme plus facile à se procurer, ses résultats paraissent valoir pour les deux sortes de sang, entre lesquels il ne signale pas de différence. Hedin (*Arch. gesamm. Physiol.*, t. LXVIII, p. 229; 1897), opérant uniquement sur le sang de Bœuf, confirme d'une façon presque complète, par une autre méthode, le travail de Gryns.

» I. Les expériences qui suivent montrent la différence qu'il faut faire entre les deux sortes d'hématies, au point de vue de l'osmose, vis-à-vis de l'urée en solution. Ces expériences ont porté sur le sang de : Cobaye, Lapin, Veau, Bœuf, embryon de Brebis (déjà âgé), Mouton, pour les sangs à hématie anucléée, — et de *Scyllium catulus*, *Torpedo marmorata*, *Galeus canis* (Poissons Sélaciens), Grenouille (Batraciens), Poulet (Oiseaux), pour les sangs à hématie nucléée.

» Technique. — Hauteur des tubes à essai pour hématolyse : 55^{mm}. Volume de solution dans chaque tube : 3^{cc}. Quantité de sang ajoutée : 1 goutte ou 2 gouttes, suivant les séries, mais un nombre de gouttes toujours identique dans une même série. Sang toujours défibriné, parfois total, parfois débarrassé de son sérum par centrifugation. Le sang ajouté est mélangé à la solution, par agitation. On place aussitôt à la glacière, et on laisse déposer, sans agiter de nouveau. Pour les deux premières séries d'expériences, l'observation est faite au bout de 6 à 10 heures.

» Première série d'expériences. — Deux séries de solutions de Na Cl, à titre décroissant, sont effectuées, l'une dans l'eau distillée, l'autre dans une solution d'urée. (Type de l'expérience de Gryns.) — Pour le globule rouge anucléé, l'hématolyse se produit dans les deux séries en face d'un même titre de chlorures. Pour le globule rouge nucléé, l'hématolyse est toujours retardée dans la série à urée, et d'autant plus retardée que le taux de l'urée est élevé. (Taux de l'urée dans ces expériences : 10 à 80 pour 1000.)

» Deuxième série. — Une série de tubes est ainsi constituée : quatre premiers tubes (1, 2, 3, 4) contenant des solutions de Na Cl, à titre décroissant, effectuées dans l'eau distillée; cinq autres tubes (5, 6, 7, 8, 9) contenant la même solution de Na Cl que le tube n° 4, mais, en outre, des doses d'urée croissantes du tube 5 au tube 9. La proportion du Na Cl, dans les tubes 1, 2, 3, 4, est réglée de façon à encadrer l'hématolyse. — Avec le globule rouge anucléé, les tubes 4, 5, 6, 7, 8, 9 présentent toujours une hématolyse identique. Avec le globule rouge nucléé, l'hématolyse témoin du tube 4 va toujours décroissant du tube 5 au tube 9, et peut disparaître entièrement, selon les

concentrations d'urée employées. — Voir le Tableau suivant : Expérience I, sang de *Scyllium catulus;* — II, de Grenouille; — III, de Poulet.

N° de l'expérience.	N° des tubes de chaque expérience.	Taux en NaCl pour 1000.	Taux en urée pour 1000.	Hématolyse.	Dépôt.	Observation microscopique. Nombre relatif des globules rouges colorés.	noyaux libres.
I.	1	gr 12,0		Nulle.	Abondant, rouge.	84	16
	2	9,3		Très nette.	Mou, déjà blanchâtre.	50	50
	3	8,0		Accentuée.	Réduit, blanchâtre.	30	70
	4	6,6		Très accentuée.	Très réduit, très blanch.	2	98
	5	6,6	gr 5	Égale à tube 3.	Semblable à tube 2.	30	70
	6	6,6	10	Égale à tube 2.	Abondant, rouge.	66	34
	7	6,6	15	Inférieure à tube 2.	Id.	82	18
	8	6,6	20	Nulle.	Id.	84	16
	9	6,6	25	Nulle.	Id.	84	16
II.	2	3,0		Nulle.	Tassé, à arête vive.	»	»
	3	2,5		Très légère.	Id.	»	»
	4	2,0		Déjà accentuée.	Mou.	»	»
	8	2,0	90	Nulle.	Tassé, à arête vive.	»	»
III.	2	5,3		Nulle.	Tassé, à arête vive.	99	1
	3	4,6		Très légère.	Id.	96	4
	4	4,0		Accentuée.	Très réduit.	30	70
	6	4,0	30	Inférieure à tube 4.	Tassé.	85	15
	8	4,0	60	Inférieure à tube 3.	Tassé, à arête vive.	97	3
	9	4,0	90	Nulle.	Id.	98	2

» Troisième série. — Si l'on ajoute une goutte de sang anucléé à un tube contenant soit de l'eau distillée, soit une solution d'urée à un titre quelconque, et qu'on mélange par agitation, le tube, d'abord louche, passe rapidement au clair limpide; le laquage complet s'effectue en dix ou vingt secondes (quarante-cinq et quatre-vingt-dix secondes pour le Mouton et le Veau dans l'urée à 360 pour 1000). Le sang nucléé se comporte de même dans l'eau distillée (sauf une légère différence de teinte, à signaler), mais dans une solution d'urée suffisamment concentrée, il maintient son louche, au contraire, exactement comme dans une solution de NaCl. Au bout de dix à trente minutes le dépôt commence à s'effectuer, et la partie supérieure du liquide apparaît transparente, sans hématolyse [1]. L'examen microscopique confirme l'observation : pas une hématie anucléée conservée, après une ou deux minutes, dans la solution d'urée à toute concen-

---

[1] Avec la Grenouille, les résultats sont inconstants. Des causes non élucidées altèrent souvent le phénomène, très net au contraire dans certains cas.

tration; hématies nucléées conservées, au contraire, au bout de temps variables, selon l'espèce animale et le titre de la concentration.

» La molécule d'urée, incapable de faire équilibre au globule rouge anucléé, fait donc équilibre au globule rouge nucléé.

» II. Toutefois, elle ne lui fait pas équilibre à la façon d'une molécule saline, dont l'action est en quelque sorte indéfinie, ainsi que je me propose de l'établir dans une prochaine Note. »

ZOOLOGIE. - *Les blastodermes sans embryon.* Note de M. **Gustave Loisel**, présentée par M. Alfred Giard.

« Tous les embryologistes qui ont eu l'occasion d'ouvrir un très grand nombre d'œufs de poule aux premiers jours de l'incubation ont certainement rencontré plusieurs fois des blastodermes sans embryon. C.-Fr. Wolff, en 1768, est probablement le premier auteur qui ait signalé l'existence de ces blastodermes; plus tard, Panum puis Broca en ont parlé dans leurs Mémoires; enfin Dareste les a décrits et figurés dans son Ouvrage magistral *Sur la production artificielle des monstruosités;* malheureusement, il n'a pas poursuivi leur étude, car, de même que Broca, il considérait ces formations comme étant le dernier terme de l'épuisement de la vitalité du germe, épuisement provenant du fait d'une incubation tardive.

» La lecture de ces auteurs, mais surtout les observations personnelles que nous avons faites sur ce sujet, depuis plusieurs années, nous ont permis de distinguer deux sortes de ces blastodermes : 1° les *blastodermes inembryonnés faux,* c'est-à-dire ceux qui ont renfermé ou qui renferment encore des traces de formation embryonnaire; 2° les *blastodermes inembryonnés vrais,* c'est-à-dire ceux qui, à aucun moment de leur existence, n'ont jamais eu d'embryon.

» Cette distinction, qui avait déjà été faite implicitement par Dareste, a une importance qui dépasse de beaucoup la question morphologique, comme nous allons le voir.

» 1° Les faux blastodermes sans embryon rentrent dans la catégorie des monstruosités simples de Dareste (anomalies des annexes de l'embryon). Ils proviennent de développements qui ont commencé d'abord normalement, c'est-à-dire avec la formation d'un embryon, mais ce dernier étant mort de très bonne heure, son corps s'est désorganisé et a disparu plus ou moins complètement alors que son blastoderme a continué à se développer

pendant quelque temps. Ce premier groupe de blastodermes se reconnaît à ce que la partie centrale de chaque formation présente encore généralement des restes de l'embryon, ou bien, comme l'ont vu Agassiz et Dareste, à ce que la partie de l'albumen correspondant à la région embryonnaire a été résorbée, laissant, en cet endroit, un petit espace circulaire vide.

» 2° Les vrais blastodermes sans embryon se développent toujours seuls, sans présenter jamais, en aucune région de leur étendue, aucune espèce de formation embryonnaire.

» Mais alors que l'on peut concevoir les premiers, en partie du moins, comme une extension de l'aire germinative, ceux-ci se développent indépendamment du germe et en dehors de lui. Ils se forment donc quand le pronucléus femelle n'a pas reçu l'imprégnation d'un spermatozoïde.

» S'ils débutent dans le voisinage de la cicatricule, ils envahissent bientôt la région germinative en absorbant le germe, et alors il peut être assez difficile de les distinguer des précédents. S'ils apparaissent, au contraire, loin de la cicatricule, dans la région équatoriale du jaune, ils se développent bien également en allant vers le germe, c'est-à-dire vers les régions de plus en plus riches en protoplasma, mais on a beaucoup plus de chances, alors, de rencontrer ces blastodermes avant qu'ils aient atteint le germe.

» C'est un des cas des plus nets, en même temps que des plus rares, que nous avons observé il y a quelques jours, chez un œuf de poule qui était en incubation normale depuis deux jours. Sur le jaune de cet œuf, la cicatricule présentait les caractères bien connus d'une cicatricule inféconde. Elle formait une tache blanche circulaire, plus petite que la cicatricule féconde; ses contours étaient réguliers, mais son contenu était grumeleux. Loin d'elle, à une distance de 15^{mm}, se trouvait une bande blastodermique, large de 5^{mm}; cette bande faisait tout le tour du jaune, un peu au-dessus de l'équateur. Ses deux bords n'étaient pas semblables : Le bord supérieur, celui qui était tourné vers la cicatricule, formait un bourrelet saillant, complètement isolé du jaune et libre de toute adhérence avec la membrane vitelline. Le bord inférieur, au contraire, était très mince et adhérait assez fortement au jaune, mais surtout à la membrane vitelline.

» Débitée en coupes, après fixation dans le liquide de Kleinenberg, cette bande zonale blastodermique nous a montré, à la surface, une couche continue de protoplasma contenant des noyaux tassés les uns contre les autres; au-dessous de ce feuillet superficiel, et adhérente à lui, était une

épaisse couche de grains vitellins parsemés de cellules à aspect mésenchymateux disposés sans aucun ordre régulier. Le long du bord supérieur, cependant, on ne trouvait que des cellules et pas de grains vitellins; là, ces cellules étaient beaucoup plus nombreuses qu'autre part et formaient par leur présence le bourrelet signalé plus haut. Dans ce bourrelet les cellules étaient lâchement unies entre elles; de place en place cependant, elles formaient des amas cellulaires tout à fait semblables à ceux qui constituent les *germes vasculaires*.

» En résumé, cette étude histologique nous montre que le bord inférieur de notre blastoderme correspondait à la région où il avait pris naissance; son bord supérieur, au contraire, répondait à la région de prolifération, celle par où se faisait l'envahissement du jaune. Le développement de cette formation blastodermique se faisait donc de l'équateur vers le pôle germinatif, c'est-à-dire en sens inverse de ce qui existe dans le développement normal.

» Cette observation, que nous croyons unique, vient apporter une contribution très intéressante à l'étude des noyaux vitellins ou noyaux de mérocytes. Dans la région du jaune où il se trouvait, notre blastoderme n'a pu provenir, en effet, que de la pullulation de noyaux vitellins; or ces noyaux ne peuvent être considérés, ici, comme des éléments dérivés du germe, puisque celui-ci ne s'était pas développé. D'un autre côté, il n'existe pas de noyaux vitellins dans l'œuf non fécondé, surtout dans la région équatoriale du jaune. Il ne reste donc, *jusqu'à maintenant*, qu'une seule origine admissible pour ce blastoderme zonal; c'est celle de spermatozoïdes aberrants qui seraient venus se loger et auraient proliféré dans cette partie de l'ovule, alors que la région du pronucléus femelle aurait été épargnée par eux.

» Notre observation vient, par là même, appuyer très fortement l'idée de la parthénogenèse de la microgamète (spermatozoïde) soutenue par Giard et celle de la polyspermie physiologique défendue par Rückert, Born, Fick, Oppel, Nicolas, etc. Elle nous montre, en même temps, que la fécondation pourrait présenter, chez les animaux, quelque chose d'analogue à ce que Guignard a vu chez les plantes.

» Dans les œufs à grosses réserves nutritives, il pourrait y avoir au même moment ou à des intervalles courts : 1° un acte de fécondation proprement dite, par lequel un spermatozoïde irait s'unir au noyau de l'œuf; 2° un acte de parthénogenèse mâle par lequel d'autres spermatozoïdes se développeraient aux dépens des réserves de l'œuf. Et ainsi pourraient se concevoir

des mélanges d'influences paternelles qui auraient naturellement leur retentissement dans la formation des caractères individuels. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la pression totale sur l'assimilation chlorophyllienne* (¹). Note de M. **Jean Friedel**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Une première série d'expériences, qui a fait l'objet d'une Note précédente (²), a montré qu'une certaine diminution de pression amène une diminution de l'assimilation suivant une loi régulière chez un certain nombre de végétaux : *Ligustrum japonicum*, *Evonymus japonicus*, *Ruscus aculeatus, etc.*

» Si l'on diminue davantage la pression, le phénomène devient plus complexe. Soient A_n^1 l'assimilation d'une feuille maintenue à la pression normale dans une atmosphère confinée, contenant n pour 100 de gaz carbonique (environ 10 pour 100), $A_n^{\frac{1}{x}}$ l'assimilation d'une feuille identique placée dans les mêmes conditions, mais à une pression $\frac{1}{x}$ différente, on a les résultats suivants :

» Soit $\alpha = \frac{A_n^{\frac{1}{x}}}{A_n^1}$. Pour des pressions comprises entre 1 et $\frac{1}{8}$ d'atmosphère, α prend les valeurs indiquées dans le Tableau suivant :

		1 atm.	$\frac{1}{2}$.	$\frac{\frac{1}{2}+\frac{1}{3}}{2}$.	$\frac{1}{3}$.	$\frac{\frac{1}{3}+\frac{1}{4}}{2}$.	$\frac{1}{4}$.	$\frac{1}{5}$.	$\frac{1}{6}$.	$\frac{1}{8}$.
α.	*Ligustrum*	1	0,74	»	0,5	0,45	0,47	0,7	»	»
	Evonymus	1	0,75	0,45	0,64	0,75	0,84	1,3	»	»
	Ruscus	1	0,67	»	0,73	»	»	2,2	1,1	0,53

» Ces chiffres montrent que, chez les trois plantes considérées, le phénomène a une allure très analogue, bien que les valeurs numériques soient différentes. L'assimilation diminue avec la pression, passe par un minimum, puis augmente. Lorsqu'on peut pousser la raréfaction de l'air assez loin, elle diminue de nouveau quand la pression relative du gaz carbonique devient très faible. Cette marche assez compliquée résulte vraisemblablement de la superposition de deux ou de plusieurs actions diffé-

(¹) Travail fait au laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau, et au laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Paris, dirigés par M. Gaston Bonnier.

(²) *Comptes rendus*, 27 août 1900.

rentes. Je me suis proposé de séparer l'action de la pression totale de celle de la pression relative du gaz carbonique.

» 1° *Action de la pression relative du gaz carbonique.* — Les résultats obtenus sont très semblables à ceux de M. Godlewski et de M. Kreusler, qui ont opéré sur d'autres végétaux. Je me bornerai à donner ici les rapports $\alpha = \frac{A^1_{\frac{n}{2}}}{A^1_n}$ qui interviennent seuls dans la séparation des deux actions considérées.

Evonymus.	Valeurs de α...........	1,58	0,35	0,43	0,45	0,25	»	»
	Teneur moyenne en CO^2.	18,76	12,76	10,55	6,46	3,36	»	»
Ruscus....	Valeurs de α...........	1,26	0,71	0,58	0,54	0,45	0,43	0,27
	Teneur moyenne en CO^2.	23,0	13,5	8,54	6,8	4,65	3,0	1,0

» 2° *Action de la pression totale seule.* — Pour étudier l'action de la pression totale seule, je prends le rapport entre l'assimilation $A^{\frac{1}{2}}_n$ d'une feuille placée dans de l'air contenant *n* pour 100 de gaz carbonique, à une pression d'une demi-atmosphère, et l'assimilation $A^1_{\frac{n}{2}}$ d'une feuille semblable maintenue à la pression normale dans de l'air contenant $\frac{n}{2}$ pour 100 de gaz carbonique. Ainsi, la pression totale seule est changée, la pression du gaz carbonique restant la même. Soit $\alpha = \frac{A^{\frac{1}{2}}_n}{A^1_{\frac{n}{2}}}$.

Evonymus.	Valeurs de α.............	1,11	1,9	1,37
	Teneur moyenne en CO^2...	14,45	8,27	1,75

» Si l'action de la pression totale et celle de la pression relative du gaz carbonique se superposent en agissant comme si elles étaient seules, on doit avoir :

$$\frac{A^{\frac{1}{2}}_n}{A^1_{\frac{n}{2}}} \frac{A^1_{\frac{n}{2}}}{A^1_n} = \frac{A^{\frac{1}{2}}_n}{A^1_n}.$$

C'est, en effet, ce qui se vérifie avec une assez grande exactitude, par exemple :

Evonymus.
$1,11 \times 0,69 = 0,76$ pour 14,45 pour 100.
$1,9 \times 0,4 = 0,76$ pour 8,27 »
$1,37 \times 0,45 = 0,72$ pour 6,75 »

Or la détermination directe de $\frac{A^{\frac{1}{2}}_n}{A^1_n}$ donne une valeur de 0,75.

» Autre exemple :

Ruscus : $n = 8,54$ pour 100 $\quad \frac{A^{\frac{1}{2}}_n}{A^1_{\frac{n}{2}}} = 1,15 \quad \frac{A^1_{\frac{n}{2}}}{A^1_n} = 0,58,$

$$\frac{A^{\frac{1}{2}}_n}{A^1_{\frac{n}{2}}} \frac{A^1_{\frac{n}{2}}}{A^1_n} = 0,67.$$

Or l'expérience directe donne

$$\frac{A_n^{\frac{1}{2}}}{A_n^1} = 0,67.$$

» De ces divers résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

» 1° La diminution de pression totale seule tend à favoriser l'assimilation ;

» 2° L'action isolée de la pression du gaz carbonique et l'action isolée de la pression totale sont toutes deux modifiées, et d'une façon différente, par la teneur de l'atmosphère en gaz carbonique. Mais ces modifications sont de telle nature que le phénomène résultant suit la même loi dans d'assez larges limites;

» 3° Lorsqu'on raréfie simplement de l'air contenant du gaz carbonique, on voit l'assimilation passer d'abord par un minimum, puis par un maximum. »

BOTANIQUE. — *Sur la tuberculisation de la Pomme de terre.* Note de M. **Noel Bernard**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Diverses considérations de Biologie comparée, dont j'ai exposé sommairement quelques-unes dans une Note précédente [1], m'ont amené à croire que, chez certaines plantes, *la tuberculisation de bourgeons est la conséquence et le symptôme de l'infection des racines par des champignons endophytes*. La Pomme de terre paraît être dans ce cas.

» On sait que les tubercules de cette plante se forment sur des stolons partant de la base de la tige; les bourgeons terminaux de ces stolons sont arrêtés dans leur différenciation, tandis que de l'amidon s'accumule dans leur moelle hypertrophiée. J'ai signalé déjà d'autre part la présence constante d'un endophyte dans les racines des pieds tuberculisés.

» Ce champignon endophyte est identique au *Fusarium Solani* qu'on trouve fréquemment végétant en saprophyte sur des tubercules de Pommes de terre atteints de maladies diverses. J'ai pu constater par des expériences préliminaires qu'il existe normalement *à la surface* des tubercules sains. Le parenchyme de ces tubercules n'est pas infesté, mais leurs assises subéreuses externes de cellules mortes et pleines d'air renferment constamment des champignons à l'état de filaments ou de spores. La

---

(1) *Sur les tuberculisations précoces chez les végétaux* (*Comptes rendus*, 15 octobre 1900).

présence du *Fusarium Solani* y est constante. Un essai a porté sur 50 tubercules de la variété *Marjolin* abandonnés en milieu stérile et humide après des lavages au sublimé; sur tous les tubercules on obtient un développement de mycélium. En sus du *Fusarium Solani* on n'y trouve avec quelque fréquence qu'une espèce voisine : le *Spicaria Solani*. La présence normale de ce *Fusarium* sur les tubercules sains explique la fréquence de son développement sur les tubercules malades et aussi la régulière contamination des sols où l'on cultive la Pomme de terre.

» Si l'envahissement des racines par ce champignon est bien la cause de la tuberculisation, *on doit pouvoir, en évitant ou en limitant l'infection, supprimer ou restreindre la tuberculisation*. La culture des Pommes de terre pouvant se faire à partir de tubercules ou de graines, des expériences peuvent être tentées de l'une ou de l'autre manière.

» Ne connaissant pas de moyen praticable et sûr pour détruire les germes que tout tubercule entraîne, sans endommager gravement ses bourgeons, j'ai cherché à réaliser la culture, à partir de tubercules, dans un milieu aussi peu favorable que possible à la propagation du mycélium. Une expérience a été faite sur 16 tubercules de la variété *Marjolin* plantés isolément dans des pots remplis de fin sable silicieux. Ces pots ont été placés dans une serre tempérée et répartis en deux lots. Pour les 8 tubercules du premier lot, j'ai enterré près des bourgeons, à l'endroit où devaient se développer les premières racines, quelques menus fragments de Pomme de terre stérilisée sur lesquels j'avais ensemencé d'avance le *Fusarium Solani* qui s'y était abondamment développé. Dans ces conditions l'infection doit être certaine, précoce et constante pour les racines des plantes de ce premier lot, tandis qu'elle ne doit se produire que tardivement pour le second lot, ou accidentellement, pour les racines qui viendraient à toucher un point contaminé du tubercule pris comme semence.

» Au bout de soixante jours j'ai interrompu l'expérience pour constater l'état des stolons axillaires souterrains. Trois pieds dans chaque lot ont eu un développement très lent et n'ont donné que de courtes tiges aériennes, n'ayant aucun stolon à leur base; ils ne donnent donc de renseignement dans aucun sens. Les cinq autres pieds de chaque lot, sur lesquels la comparaison porte, ont développé des tiges aériennes ayant de 50^{cm} à 80^{cm} de haut qui portent presque toutes des bourgeons floraux. Ces tiges développent à leur base des stolons qui présentent d'un lot à l'autre les différences frappantes que j'indique ici :

» *Premier lot* (plantes infestées expérimentalement). — Les stolons ont dès le début de leur développement donné des tubercules qui sont généralement appliqués contre la tige. Le plus gros de ces tubercules a 55^{mm} de long. A part trois stolons courts dont l'état est douteux, la différenciation en tubercules ne peut être contestée. Tous les pieds portent des tubercules.

» *Deuxième lot* (plantes non infestées expérimentalement). — Les stolons sont généralement développés en tiges grêles ayant jusqu'à la longueur maximum de 10^{cm} et ne présentant pas trace de tuberculisation. Les tubercules sont très rares, trois pieds sur cinq en sont complètement dépourvus; leur taille ne dépasse pas 1^{cm}, ils

sont portés à l'extrémité de stolons grêles de 4^{cm} à 5^{cm} de long (tubercules pédiculés); leur différenciation a donc été manifestement tardive.

» Je donne ici la statistique de cette expérience seulement pour montrer plus exactement la fréquence relative des deux modes d'évolution des bourgeons :

	Premier lot.	Deuxième lot.
Nombre total de stolons tuberculisés.........	23	4
Nombre total de stolons non tuberculisés.....	3	21

» Une seconde expérience faite dans des conditions analogues et ayant duré cent-un jours a donné des résultats très nettement dans le même sens.

» La culture expérimentale à partir de graines pourrait permettre des expériences plus précises. Les graines ne sont pas infestées : j'en ai obtenu des germinations en milieux stériles. Le développement est malheureusement très lent et les plantules qu'on infeste tôt succombent sans présenter de réaction facilement appréciable.

» La propagation par graines donne lieu, à un autre point de vue, à des remarques suggestives. Les cultivateurs qui obtiennent des Pommes de terre de semis constatent qu'elles se tuberculisent généralement dans la première année, sans avoir fleuri, et n'accomplissent ainsi qu'en deux ou trois ans leur évolution complète.

» J'interprète ce résultat par le fait que la culture de la Pomme de terre étant aujourd'hui partout répandue, le *Fusarium solani* est devenu une espèce commune de microorganismes du sol. Il n'en était sans doute pas ainsi aux premiers temps de l'introduction de la Pomme de terre en Europe. Un remarquable passage du *Rariorum plantarum Historia* de De l'Escluse (1601) établit qu'à cette époque les germinations de graines donnaient des résultats différents [1]. Ce botaniste qui, comme on sait, propagea la Pomme de terre dans l'Europe centrale bien avant qu'elle n'ait été introduite en France, conclut, en effet, de l'étude qu'il en a faite, *qu'on ne doit compter pour la propagation de l'espèce que sur les tubercules.* Il fonde cette opinion sur le fait que les graines envoyées par lui à diverses personnes ont donné des pieds *qui ont fleuri dans l'année du semis sans s'être tuberculisés.*

» Il est intéressant de constater que la Pomme de terre a été répandue par ses tubercules, qui sont, comme je l'ai montré, contaminés extérieurement. Ce n'est que beaucoup plus tard (1786) que Parmentier pouvait, à une époque où la culture était largement répandue, même en France, conseiller l'essai des semis. Ces semis donnent, du reste, encore de nos jours, très généralement des variétés tardives.

» Les faits que j'ai exposés ici confirment la conclusion à laquelle j'avais été amené précédemment. Si cette conclusion est exacte, il ne semble pas illégitime d'espérer qu'on pourra, par une culture rationnelle des Pommes de terre, tenant compte de la condition que j'indique, régulariser le rendement en tubercules et augmenter leur précocité. »

---

(1) E. Roze (*Histoire de la Pomme de terre*, Paris, 1898) signale et cite intégralement ce passage curieux.

MINÉRALOGIE. — *Sur un nouveau groupe de roches très basiques* ([1]). Note de M. A. LACROIX, présentée par M. Michel-Lévy.

« Les lherzolites des Pyrénées et particulièrement celles de l'Ariège (Étang de Lherz, vallée de Suc, Prades) renferment, sous forme de traînées ou de filons distincts, toute une série de roches holocristallines, grenues, essentiellement constituées par un ou plusieurs pyroxènes (diopside, diallage, bronzite) et du spinelle vert foncé. Elles peuvent en outre contenir du grenat pyrope (calcique et ferreux) et enfin de la hornblende brune, ferrifère, qui devient parfois assez abondante pour faire disparaître les pyroxènes; elle est alors accompagnée d'un peu de biotite. L'olivine n'existe qu'accidentellement et toujours en petite quantité; il en est de même pour des traces d'un feldspath (andésine ou anorthite) qui est localisé dans les zones kélyphitiques entourant le grenat ou dans de petites plages enveloppant des grains corrodés de spinelle et de grenat; ce feldspath paraît d'origine secondaire.

» Les analyses suivantes ont été faites par M. Pisani sur les principales combinaisons minéralogiques que j'ai observées dans ces roches.

» *a*. Étang de Lherz : diallage, bronzite, spinelle.

» *b*. Escourgeat : même roche, avec en outre hornblende et un peu d'olivine serpentinisée.

» *d*. Étang de Lherz : hornblende et grenat, un peu de biotite et d'olivine.

» *e*. Étang de Lherz : diopside, grenat, spinelle.

» *f*. Étang de Lherz : Diallage, bronzite, hornblende, olivine (serpentinisée et calcifiée).

» *g*. Étang de Lherz : même roche que *f* avec en outre très peu d'andésine.

» Je donne par comparaison, en *h*, la composition de la lherzolite de Lherz.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*	*h.*
SiO^2	47,09	47,29	42,68	38,58	44,38	38,95	42,324	4,64
Al^2O^3	16,99	16,93	18,36	20,42	17,60	19,80	15,41	5,85
Cr^2O^3	»	»	»	»	»	»	»	0,20 env.
Fe^2O^3	1,62	1,58	5,27	7,60	1,42	3,01	2,69	2,85
FeO	3,60	2,67	7,02	5,91	3,91	4,54	5,96	4,50
MgO	19,92	21,01	12,89	12,93	15,14	16,42	19,25	38,76
CaO	9,20	8,56	10,05	9,43	16,03	12,05	11,97	2,47
Na^2O	0,50	1,17	1,69	2,29	0,78	0,89	1,04	»
K^2O	0,25	0,39	0,51	1,39	0,15	0,37	0,24	»
Perte au feu	0,83	0,29	2,50	1,25	0,59	3,36	1,23	0,30
	100,00	99,89	100,97	99,80	100,00	99,39	100,11	99,57

([1]) A. LACROIX, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 752; 1895.

» La comparaison de ces analyses montre que pyroxéniques et amphiboliques, malgré leur diversité de composition minéralogique, ces roches présentent un air de famille remarquable ; leur teneur en silice est peu différente de celle de la lherzolite ou est identique. Elles se différencient de cette roche par une teneur beaucoup plus grande en alumine et en chaux, compensée par une richesse beaucoup moindre en magnésie ; il existe en outre un peu d'alcalis atteignant leur maximum dans les types riches en amphibole et en biotite. Nos roches diffèrent des pyroxénolites connues dans d'autres régions ; celles-ci, en effet, ne sont guère plus alumineuses que la lherzolite et ont de 50 à 55 pour 100 de silice.

» Les véritables affinités chimiques des roches qui nous occupent sont avec les gabbros dont elles possèdent la haute teneur en alumine, en chaux et en magnésie ; elles en constituent le type ultra-magnésien, offrant de la façon la plus nette le caractère lamprophyrique. Leur caractéristique réside donc dans une composition minéralogique excluant les feldspaths et une composition chimique qui, *a priori*, pouvait faire supposer que ces minéraux jouaient un rôle important dans leur constitution.

» Ces considérations m'ont conduit à entreprendre sur ces roches toute une série d'expériences synthétiques par la voie purement ignée.

» Les spinelles ne se produisant en quantité notable dans les magmas fondus silicatés que lorsque ceux-ci sont sursaturés d'alumine, il m'a paru, en effet, possible d'obtenir aux dépens de ces roches, qui ne sont pas dans ce cas, des produits cristallisés différents de ceux qui les constituent naturellement. J'ai fondu dans des creusets de platine les échantillons dont les analyses ont été données plus haut. Ils ont été transformés ainsi en des verres homogènes qui ont été ensuite recuits pendant environ douze heures. Ils cristallisent très facilement, trop facilement même, car ils ont une grande tendance à laisser déposer des cristallites de péridot par suite d'une cristallisation incomplète. Quand le recuit a été bien conduit, j'ai obtenu, et particulièrement avec les échantillons dont l'analyse est donnée en *b* et *e*, des roches constituées par des microlites d'augite englobés par des cristaux plus grands de bytownite.

» Ces résultats ont un vif intérêt théorique, en montrant la signification exacte de nos roches qui sont à la limite des groupes des gabbros, des pyroxénites, et des péridotites et dont la composition chimique permet la production de roches minéralogiquement différentes, suivant les conditions qui président à la consolidation du magma dont elles proviennent. Leur forme d'épanchement serait des labradorites ou des basaltes extrêmement pyroxéniques. Elles doivent à une cristallisation intratellurique leur composition minéralogique spéciale (abondance du spinelle et du

grenat associés : des pyroxènes et de l'amphibole), instable dans les conditions qui président à la cristallisation des roches superficielles par fusion purement ignée. Il est donc possible de donner ainsi une démonstration *expérimentale* du mode de consolidation, non seulement de ces roches spéciales, mais encore des lherzolites qu'elles accompagnent et de confirmer ainsi les déductions que j'ai tirées à cet égard de l'*observation* sur le terrain des si remarquables phénomènes de contact de la lherzolite.

» Pour toutes ces raisons, il n'est plus possible de considérer ces roches comme de simples pyroxénolites; il est nécessaire d'en faire dans les classifications un sous-groupe distinct établissant le passage des pyroxénolites aux gabbros [1]; je les désigne sous le nom d'*ariégites*, pour rappeler la région où elles sont particulièrement abondantes. »

GÉOLOGIE. — *Nouvelles observations sur la période glaciaire dans les Karpates méridionales.* Note de M. **E. de Martonne**, présentée par M. de Lapparent.

« Dans une Note communiquée à l'Académie au mois de novembre 1899, j'ai exposé les premiers résultats de recherches sur les traces de la période glaciaire dans les Karpates méridionales, particulièrement dans le massif du Paringu et les monts de Fogarash. J'ai établi que ces montagnes avaient subi une glaciation du type pyrénéen, qui s'était vraisemblablement répétée deux fois et avait affecté tous les principaux sommets. Pendant l'été de 1900 j'ai exploré les monts de la Cerna, les monts du Lotru, la partie occidentale des Fogarash (Jeseru), et le massif du Csukas. Les faits observésp ermettent de préciser et d'étendre mes conclusions.

» Le massif du Csukas, constitué par les conglomérats cénomaniens qui

---

(1) M. Lœwinson-Lessing a établi une classification chimique des roches en se basant en particulier sur la considération des rapports moléculaires

$$(RO + R^2O) : R^2O^3 : SiO^2;$$

il est intéressant, à ce point de vue, de faire remarquer que la caractéristique des *ariégites* réside dans ce que les proportions moléculaires des oxydes $(RO + R^2O)$ sont sensiblement égales à celles de SiO^2; on a, en effet, pour les différentes analyses données plus haut, les rapports suivants : $(RO + R^2O) : R^2O^3 : SiO^2 =$ (*a*) 4,1 : 1 : 4,4; (*b*) 4,4 : 1 : 4,5; (*c*) 3,2 : 1 : 3,6; (*d*) 2,5 : 1 : 2,6: (*e*) 3,1 : 1 : 3,1; (*f*) 3,2 : 1 : 3,1; (*g*) 4,8 : 1 : 4,1.

forment la base du flysch, est entaillé par des ravins dominés d'escarpements sauvages, mais sans traces de cirques ni de roches moutonnées. Le point culminant n'atteint, en effet, l'altitude de 1958^m que sous la forme d'une pyramide dominant de 200^m le reste du massif. En admettant pour cette région une limite des neiges éternelles légèrement supérieure à celle que nous avons fixée pour les Fogarash (1900^m), on comprend qu'il n'y ait pu y avoir formation de glaciers.

» Le massif de Jeseru, dont l'exploration géologique reste encore presque entièrement à faire, s'élève à l'extrémité orientale des monts de Fogarash, au point où les deux chaînes qui constituent ce bourrelet montagneux (chaîne du Negoiu et chaîne du Cozia) viennent se raccorder par une inflexion vers le nord de la chaîne méridionale. La crête principale court du N.-E. au S.-O., de même que l'anticlinal de gneiss qui forme le cœur du massif. Elle reste constamment à une altitude voisine de 2200^m, atteignant 2400^m à Papusa et Jeseru mare, et est découpée comme à l'emporte-pièce sur ses deux versants par des cirques aussi typiques que ceux du Paringu. Les plus nombreux et les plus beaux sont ceux du versant N. J'ai pu faire une topographie sommaire des deux cirques d'Oticu, tournés vers l'ouest et le nord, et j'ai levé à $1:5000^e$, avec la règle à éclimètre, les deux paliers supérieurs du cirque de Jeseru mare. Ces cirques renferment des lacs entourés de roches moutonnées ou cerclés de remparts d'éboulis ressemblant à des moraines. Le calcul de l'altitude moyenne des paliers inférieurs des cirques et des roches moutonnées me conduit, en adoptant la méthode que j'ai appliquée au Paringu, à admettre que la limite des neiges éternelles devait être légèrement supérieure à 1900^m.

» Les monts du Lotru sont moins élevés que ceux du Fogarash. Le point culminant de la chaîne méridionale (Balota) atteint 2055^m, mais la crête reste longtemps à une altitude voisine de 2000^m. Cependant je n'y ai observé qu'un seul cirque bien formé, celui de Groupa Mălăi, tourné vers l'est, et dont le palier inférieur descend à 1830^m. Cette constatation ne peut surprendre, si l'on admet une limite des neiges éternelles voisine de 1900^m, et si l'on songe à la raideur des pentes du versant N. dans cette chaîne.

» L'exploration des monts de la Cerna est celle qui a fourni les résultats les plus importants et les plus inattendus. La chaîne cristalline qui, depuis la source de la Cerna, domine à l'ouest le cours de cette rivière, marqué par toute une traînée de récifs calcaires dont le mont Oslia est le point culminant, n'est que l'extrémité du grand massif cristallin étudié

dans le Banat par M. Schafarzik. La crête, formée par la partie supérieure du Cristallin, fortement injectée de pegmatites et, localement, de diabases, ne dépasse pas 2300^{m}, mais reste constamment supérieure à 2000^{m} et est entaillée profondément sur ses deux versants par un grand nombre de cirques, quelques-uns rappelant, par leur complexité et les cirques latéraux qu'ils présentent, les plus beaux cirques du Paringu. Partout on trouve des lacs; les plus grands sont ceux de Godeanu (1895^{m}) et Cracu Mainese (1777^{m}) dont j'ai pu faire un levé. Les roches moutonnées semblent manquer presque complètement; mais le fond des cirques est couvert d'éboulis qui prennent parfois sur les bords l'aspect de moraines latérales, et l'extrémité des paliers inférieurs présente des terrasses analogues de tout point aux terrasses pseudomorainiques du Paringu.

» L'une d'elles, celle du cirque de Soarbele, est incontestablement une moraine terminale. Elle en a conservé la forme topographique (muraille en fer à cheval) et n'offre que des blocs de schistes cristallins identiques à ceux qui affleurent dans le fond du cirque, alors que les escarpements voisins sont constitués par les calcaires de la Cerna. Des raisons analogues me font considérer comme une moraine le bourrelet qui barre l'extrémité inférieure du grand cirque de Màcusa, près de la Stîna. Les cirques du versant nord de la chaîne présentent également des murailles en fer à cheval d'apparence morainique.

» La moraine de Soarbele, dont l'altitude est seulement de 1437^{m}, va se raccorder par une pente de 15° à 20° avec une terrasse formée des mêmes éléments. C'est donc un complexe fluvioglaciaire en petit. Nulle part ailleurs je n'ai trouvé de traces glaciaires aussi basses, mais on doit se rappeler que récemment M. Schafarzik trouvait dans le massif voisin du Sarko une moraine terminale par 1700^{m} environ. Pour la chaîne du Godeanu on arrive, en employant la même méthode que pour Jeseru, à une limite des neiges éternelles d'environ 1600^{m}.

» Deux conclusions nous semblent se dégager de ces faits, rapprochés de ceux que nos études précédentes ont révélés. C'est d'abord le rapide abaissement de la limite des neiges éternelles vers l'ouest, en partant du Csukas où elle dépassait 1900^{m} pour arriver à l'autre extrémité de la Valachie où, dans les monts de la Cerna, elle descendait à 1600^{m}. Ce fait semble général dans toute l'Europe, et a été récemment mis en lumière dans la péninsule des Balkans (Cvijic-Penck). — D'autre part, on doit remarquer que dans les massifs où les glaciers sont descendus le plus bas (monts de la Cerna), les appareils morainiques sont encore bien conservés,

tandis que dans ceux où les glaciers se sont arrêtés plus haut les moraines ont été la proie de l'érosion; par contre c'est dans les montagnes où la recherche des moraines est le plus problématique qu'on trouve les plus belles régions de roches moutonnées (Paringu), tandis qu'ailleurs on a peine à en trouver quelques-unes sous les débris glaciaires. Il y a là une indication sur la marche que suit l'érosion dans son travail d'effacement progressif des traces d'une glaciation restreinte. »

GÉOLOGIE. — *Les transgressions et les régressions des mers secondaires dans le bassin de l'Aquitaine.* Note de M. **Ph. Glangeaud**, présentée par M. Albert Gaudry.

« L'étude du Jurassique et du Crétacé du bassin de l'Aquitaine me conduit à établir des conclusions générales sur les *transgressions et les régressions marines dans ce bassin* et me permet de montrer leurs *rapports avec les mouvements du sol* (oscillations verticales et refoulements latéraux) et la *distribution des facies*.

» A la fin de la période triasique, la mer longeait le bord sud-ouest du Massif central, jusqu'aux environs de Brive. Dès le début du Lias, la dépression dans laquelle elle est logée s'accentue et se prolonge, vers le nord-ouest, dans la direction des plis du sud-ouest de ce massif. Les eaux marines suivent le mouvement de descente des masses continentales, assez accentué à l'*Hettangien*, pour permettre la communication des bassins de Paris et de l'Aquitaine, par le détroit poitevin.

» Désormais, *la sédimentation va suivre*, dans ce dernier bassin, *la marche de l'approfondissement;* elle sera d'autant plus grande que celle-ci sera plus accentuée. Toutefois la région correspondant au Quercy et au Sarladais formera, durant tout le Jurassique, une cuvette synclinale dans laquelle, l'enfoncement étant plus rapide, l'accumulation des sédiments deviendra énorme (1500^m au lieu de 3^m à 500^m dans le nord).

» La transgression marine s'accentue au *Lias supérieur* et au *Bajocien inférieur*. Elle est telle, à cette époque, que la Vendée est complètement immergée et qu'il s'établit une communication temporaire de l'Aquitaine avec le golfe des Causses, ce qui explique le passage des formes méridionales (*Lytoceras*, *Phylloceras*) de la deuxième région dans la première.

» Avec le *Bajocien sup.* commence une régression marine atteignant son maximum au *Bathonien inf.* et correspondant à un exhaussement vertical

du Massif central et, par places, à des mouvements horizontaux (discordance). Cette régression a été constatée sur tout le parcours du *Massif central*, qui, *très réduit, comme île, au Bajocien*, fut si *largement exondé au Bathonien inf.*, que des *lagunes saumâtres* s'établirent au N.-O, à l'O. et au S. *sur plus de* 500^{km}. Par contre, la mer continuait de couvrir une partie de la Vendée, jusque vers l'embouchure de la Loire.

» Une nouvelle transgression marine débute au *Callovien* et se poursuit jusqu'à la fin du Kimmeridgien. L'enfoncement du bassin se fait régulièrement, mais il est toujours plus accentué dans le Quercy.

» Des mouvements du sol, dont les effets sont faciles à constater, ont lieu au *Portlandien inf.* La Bretagne et le Massif central s'exondent, s'ondulent et ainsi cesse la communication des mers par le détroit du Poitou. Puis le mouvement se propage (*Purbeckien*) au bassin lui-même, dans lequel se sont accumulés les dépôts jurassiques. Il émerge peu à peu, à son tour, tandis que sur son emplacement, *sur plus de* 300^{km}, s'étendent des lagunes saumâtres. Bassin et masses continentales sont définitivement émergés à la fin du Purbeckien et la mer rejetée au S.-O. (Pyrénées). *Les refoulements latéraux se manifestent durant tout l'infra-crétacé*. Ils ont pour résultat d'*esquisser un système de plis de direction N.-O.* et de *dômes*, isolés (Quercy), ou rattachés à ces plis [dômes de Mareuil, Chapdeuil, Saint-Cyprien (Dordogne), Jonzac, île d'Oléron (Charente)].

» Sur la région jurassique *ondulée*, puis *aplanie par l'érosion, à la fin de l'infra-crétacé*, viennent s'étendre les eaux de la mer Cénomanienne, dont l'arrivée coïncide avec un nouveau mouvement de descente du bassin. Les sédiments crétacés recouvrent, en effet, en transgressivité, tous les étages jurassiques, avec, par places, une discordance atteignant 45°. Toutefois les mers crétacées eurent une moins grande extension que les mers jurassiques, car une notable partie du Quercy resta émergée.

» Au *Cénomanien*, le dôme de Saint-Cyprien (Cf. *Comptes rendus*, 21 janvier 1901) forme encore une île bordée de lagunes saumâtres sur plus de 50^{km}. Les dômes de Sauveterre et de Fumel (Lot-et-Garonne) restent rattachés à la terre ferme, tandis que ceux de Mareuil, de Chapdeuil, de l'île d'Oléron sont complètement recouverts par les eaux. Mais dès le *Turonien inf.*, la transgression marine qui se produit amène l'immersion de tous ces dômes. Ce mouvement ne dure que jusqu'au *Turonien sup.*, époque à laquelle a lieu une nouvelle régression marine amenant la formation de barres récifales à rudistes, dans le nord, et le dépôt de grès, de sables et de lignites dans le sud-ouest.

» Avec le *Sénonien* se produit un mouvement inverse; la mer accumule sur son fond une épaisseur considérable de sédiments détritiques à Ostracées. Puis l'émersion de toute la région secondaire reprend au *Maëstrichtien*, et elle se fait si rapidement qu'elle est achevée avant la fin du Crétacé.

» Le Tableau suivant résume la série des principaux phénomènes des temps secondaires dans le bassin de l'Aquitaine :

Transgressions marines.	Régressions marines.	Nature des dépôts.	Mouvements du sol.
Hettangien.....	»	»	Ouverture du détroit poitevin.
Lias sup....... / Bajocien inf....	»	Marnes et calc.	Communication de l'Aquitaine avec le golfe des Causses.
	Bajocien sup.	Calc. coralliens.	»
	Bathonien inf.	500^{km} de lagunes saumâtres. Lignites.	Le Massif central est exondé. La Vendée est immergée.
Jurassique sup.	»	Marnes et calc.	Discordance au S.-E.
	Portlandien.	»	Fermeture du détroit poitevin.
	Purbeckien.	300^{km} de lagunes saumâtres (sel, gypse).	La mer est de plus en plus rejetée vers les Pyrénées.
Infra-crétacé...	»	»	Esquisse du réseau de plis N.-O. et de dômes. Leur ablation.
Cénomanien ...	»	Marins au N. Saumâtres au S.-E.	Discordance atteignant 45°. Le Quercy reste émergé. Certains dômes forment des îles.
Turonien inf...	»	Calc. marneux.	Immersion de tous les dômes.
	Turonien sup.	Récifs à rudistes. Sables et lignites au S.-E.	»
Sénonien	»	Calc. détritiques.	Discordance par places.
	Maëstrichtien.	»	Émersion de tout le bassin.

HYDROLOGIE. — *Contribution à l'étude des eaux souterraines. Courbes isochronochromatiques* (¹). Note de M. **Félix Marboutin**, présentée par M. Maurice Levy.

« La nécessité de connaître les origines de l'eau arrivant aux émergences des sources destinées à l'alimentation a été tout dernièrement mise en évidence par les travaux de la Commission scientifique de l'observatoire municipal de Montsouris. Au cours des études faites dans la région alimentant la ville de Paris pour « tracer la Carte de la circulation souterraine »,

(¹) Travail exécuté au Service chimique de l'Observatoire de Montsouris.

suivant l'expression de M. Duclaux, nous avons fait des expériences de coloration des eaux au moyen de la fluorescéine, en ayant soin d'examiner tous les puits de la région où nous opérions.

» L'expérience nous ayant montré qu'un très grand nombre de puits présentent des traces de coloration au bout de temps plus ou moins variables, nous avons eu l'idée de tracer les courbes lieux des points où les molécules d'eau colorée arrivent au bout du même temps. Ces courbes, que nous avons d'abord appelées *isochrones* et que M. Janet nous a proposé d'appeler *isochronochromatiques*, permettent de se rendre compte de la manière dont les eaux se propagent dans le sous-sol. Elles mettent en évidence des régions tranquilles, où l'eau est presque stagnante, et des lignes de plus grande propagation, qui ont une importance particulière au point de vue de l'hygiène publique. Voici comment nous opérons :

» Nous versons en un point de la nappe souterraine à étudier une certaine quantité d'une solution de fluorescéine, en même temps qu'un volume d'eau suffisant pour créer un déplacement de la fluorescéine dans la nappe, en augmentant artificiellement la hauteur du niveau piézométrique au point où se fait le jet. Cette augmentation doit durer un temps suffisant pour que la dilution de la fluorescéine dans la nappe aquifère soit assez prononcée. L'expérience nous a montré qu'une heure ou deux suffisaient. Les molécules colorées vont rejoindre les exutoires naturels de la nappe, sources ou puits, en suivant les trajectoires les plus diverses. En faisant exécuter des prélèvements d'heure en heure et dans des zones concentriques à partir du point où a eu lieu le jet de la fluorescéine, on peut connaître, à moins d'une heure près, l'époque où les molécules, passant par le point considéré, rejoignent les puits ou les sources.

» Ces heures, portées sur une carte de la région à l'emplacement de chaque puits, permettent de tracer des courbes de propagation des molécules d'eau, par une méthode analogue à celle qui est utilisée pour le tracé des courbes employées en météorologie.

» La coloration des eaux des puits et sources d'une même région pourrait causer une vive émotion dans le pays si elle était visible à l'œil nu. Nous avons soin de n'employer que des quantités de fluorescéine assez faibles : 400^{gr} à 700^{gr}, suivant l'importance de la nappe aquifère.

» La coloration des eaux n'est alors plus visible à l'œil nu dans les conditions ordinaires, mais elle l'est encore au fluoroscope, dont M. Trillat [1]

(1) *Comptes rendus*, 1899.

a donné le principe et que nous avons perfectionné en collaboration avec M. Molinié, chimiste à l'observatoire municipal de Montsouris.

» Notre fluoroscope se compose de douze tubes en cristal très blanc, venus d'une même coulée; ces tubes sont bouchés à une extrémité par un bouchon en caoutchouc rouge noirci avec de la plombagine. La boîte servant au transport des tubes contient des montants qui se fixent sur les côtés de celle-ci en maintenant une traverse percée de trous qui sert de support aux tubes.

» Les tubes étant remplis d'eau et placés verticalement l'un à côté de l'autre dans l'ordre des heures de prélèvement, on reconnaît immédiatement la présence de la fluorescéine à l'apparition d'un reflet verdâtre qui se projette sur le fond noir formé par le bouchon.

» Il faut se mettre en garde contre la coloration propre des eaux; il est souvent commode de prendre un tube témoin; c'est ce que nous avons fait au début de nos expériences, en mars 1900, et ce que nous faisons toujours lorsque nous avons un aide peu expérimenté.

» Nous sommes arrivés, M. Molinié et moi, à reculer la limite de visibilité au *dix-milliardième*. Mais cette limite dépend beaucoup de la nature de la fluorescéine que l'on emploie.

» Nous donnons ci-dessous le Tableau des limites de visibilité au fluoroscope pour neuf échantillons que nous avons étudiés; ils proviennent de matières colorantes, produites dans des usines différentes, désignées dans le commerce sous le nom générique de *fluorescéine*.

				Dilution des solutions. — Coloration visible					
	Nom				au fluoroscope				
Numéro d'ordre.	commercial du produit.	Aspect.	Couleur.	à l'œil $\frac{1}{10^7}$.	$\frac{1}{5\times10^8}$.	$\frac{1}{10^9}$.	$\frac{1}{2\times10^9}$.	$\frac{5\times10^9}{1}$.	$\frac{1}{10^{10}}$.
1.	Fluorescéine	Masse amorphe	Rouge br.	Nette	Nette	Limite	0	0	0
2.	Jaune 4811	Poudre	Vermillon	Nette	Nette	Limite	0	0	0
3.	Uranine A.	Poudre	Vermillon	Faible	Limite	0	0	0	0
4.	Uranine B.	Masse amorphe	Brun	Nette	Nette	0	0	0	0
5.	Jaune DH sol.	Poudre	Brun	Nette	Nette	0	0	0	0
6.	Jaune DH ins.	Poudre	Jaune r.	Tr. faible	0	0	0	0	0
7.	Fluorescéine	Poudre	Brun rouge	Tr. nette	Tr. nette	Tr. nette	Limite	0	0
8.	Fluoresc. III	Poudre	Brun rouge	Faible	0	0	0	0	0
9.	Fluorescéine	Masse amorphe	Brun rouge	Tr. nette	Tr. nette	Tr. nette	Tr. nette	Nette	Limite

» L'eau qui a servi à faire les solutions est l'eau de la source du Miroir (à Theil-sur-Vanne); elle était très légèrement opaline sur 1^m d'épaisseur. »

M. E. Guarini adresse un complément à ses expériences sur la télégraphie sans fil.

M. A.-L. Herrera adresse, de Mexico, une Note « Sur les vacuoles contractiles de l'oléate d'ammoniaque en formation. »

La séance est levée à 4 heures et demie.

M. B.

ERRATA.

(Séance du 19 novembre 1900.)

Note de M. *M. Tsvett,* Sur la chlorophylline bleue :

Page 843, ligne 24, *au lieu de* à la ligne F, *lisez* vers la ligne G.